

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

8

Applicant's or agent's file reference J255WP2	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/09140	International filing date (day/month/year) 25 November 1999 (25.11.99)	Priority date (day/month/year) 25 November 1998 (25.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 4/06		
Applicant JOMA CHEMICAL AS		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>10</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of <u>12</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

RECEIVED
AUG - 6 2001
C 1700 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 08 June 2000 (08.06.00)	Date of completion of this report 17 January 2001 (17.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09140

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 6-15 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1,1a,2-5,5a _____, filed with the letter of _____ 29 December 2000 (29.12.2000)
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 1-27 _____, filed with the letter of _____ 29 December 2000 (29.12.2000)
- ☒ the drawings:
pages _____ 1/4-4/4 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims. Nos. _____ 28-30 _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/09140

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12, 16, 21, 25-26	YES
	Claims	13-15, 17-20, 22-24, 27	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims	13-27	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-27	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The documents listed in the international search report are considered relevant as follows:

- D1: DE-A-30 48 691 (NIPPON KOKAN) 24 September 1981
(1981-09-24)
- D2: EP-A-0 443 730 (TOKAI CRBON) 28 August 1991
(1991-08-28)
- D3: DE-A-23 35 995 (NIPPON PISTON RING) 28 March
1974 (1974-03-28)
- D4: DE-A-22 58 405 (NIPPON PISTON RING) 7 June 1973
(1973-06-07)
- D5: US-A-2 707 691 (WILIAM MAXWELL WHEILDON) 3 May
1955 (1955-05-03)
- D6: DE-A-22 06 220 (HORST JOHANNES) 23 August 1973
(1973-08-23)
- D7: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 1997, No. 01,
31 January 1997 (1997-01-31) & JP-A-08 225 911
(TOCALO CO LTD; SHINKO METAL PROD KK),
3 September 1996 (1996-09-03)
- D8: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 018, No. 617,
(E-1634), 24 November 1994 (1994-11-24) &
JP-A-06 236 793 (EBARA CORP), 23 August 1994
(1994-08-23)
- D9: DE-A-34 35 748 (SIEMENS) 10 April 1986

(1986-04-10)

D10: EP-A-0 837 305 (SULZER-METCO) 22 April 1998

(1998-04-22)

D11: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 1997, No. 02,
28 February 1997 (1997-02-28) & JP-A-08 269 672
(TOSHIBA CORP), 15 October 1996 (1996-10-15)

D12: US-A-5 180 921 (CHRISTIAN MOREAU) 19 January
1993 (1993-01-19)

D13: DE-A-195 45 005 (ABB PATENT) 5 June 1997
(1997-06-05)

D14: US-A-5 047 612 (SUSHIR D. SAVKAR) 10 September
1991 (1991-09-10)

D15: EP-A-0 955 389 (LINDE) 3 May 1999 (1999-05-03).

- 1.1 The present Claims 13-27 are interpreted as product claims "per se" ("material composition"). This means that the subject matter of those claims must be novel and inventive irrespective of the intended use ("by thermal spraying using the method according to one of Claims 1-12") or method of production. Consequently, any document that discloses such a claimed material composition (subject matter) is considered to prejudice the novelty of said subject matter even if said subject matter was produced according to a different method or is used for a different purpose.

Magnetite materials as powder 'per se' or as mixtures with metals, oxides, carbides, etc. for the thermal coating of substrates (e.g. piston rings, etc.), however, have long belonged to the prior art (see D1-D14) and are not excluded from the present claims.

- 1.2 Document D1 describes a piercing plug coated with

iron oxide, the coating being achieved by thermally spraying a mixture of molten iron oxide powder (grain size ranging from 1 μm to 1 mm) containing more than 50 wt.% Fe_3O_4 (with the addition, for example, of Fe, Fe_2O_3 , 25 wt.% chromium oxide, NiO, CoO, Cr, Ni, Co, etc.) to 100 wt.% Fe_3O_4 by means of powder flame spraying, plasma spraying or detonation spraying (see Claims 1-7; page 11, lines 3-27; Tables 1-3). The material as per D1 therefore meets all the requirements of the formulations as per Claims 13-15, 17-19 and 22-24 and therefore prejudices the novelty of those claims.

1.3 Document D2 describes a method for producing electrodes coated with magnetite, in which method a mixture is produced by mixing FeO- and Fe_2O_3 powder and a polyvinyl alcohol solution (= agglomeration), said mixture being pressed to form a green compact and then sintered to form magnetite. The magnetite sinter was then pulverised until the particle sizes ranged from 5-150 μm and the magnetite powder was applied to the electrodes by thermal spraying, for example by means of a plasma spray, plasma jet or water plasma (see Examples 1-3; Tables 1-3; Claims 1-8; page 2, lines 1-7 and 44-45). D2 therefore prejudices the novelty of Claims 13-14, 24 and 27.

1.4 Document D3 describes the coating of a sliding member (e.g. piston rings) by thermally spraying (the Metco 3M-type gun as per the example means plasma spraying) a mixture of Fe_3O_4 with Cr_2O_3 (ratio 50:50), Fe_3O_4 with Cr_3C_2 (60:40) as well as Fe_3O_4 and a self-fluxing alloy (70:30) (see Claim 1;

page 3, lines 8-21; Examples 1-3; Figures 1-3). D3 therefore prejudices the novelty of Claims 13, 15, 17-18, 20 and 22-23.

- 1.5 Document D4 describes the thermal spraying (preferably plasma; using Metco 3M plasma-spraying guns) of Fe_3O_4 onto components that are subjected to sliding friction (see Claims 1-4 and the example). D4 therefore prejudices the novelty of Claims 13-14.
- 1.6 Document D5 describes the flame spraying of metal oxides onto substrates using filamentary minerals, for example corundum (mixture of corundum, magnetite, haematite, quartz and spinel) or iron oxide (see Claim 1; column 4, lines 16-53; column 5, lines 1-53), the constituents of the mixture being mixed using an auxiliary (= agglomeration). D5 therefore prejudices the novelty of Claims 13, 17-18, 22 and 27.
- 1.7 Document D6 likewise describes the plasma flame spraying of magnetite powder in order to obtain magnetite layers (see the examples; Claims 1-10). D6 therefore also prejudices the novelty of Claims 13-14.
- 1.8 Document D7 describes the plasma spraying of a magnetite powder with a grain size ranging from 5-50 μm or from 10-100 μm (see the abstract). D7 therefore also prejudices the novelty of Claims 13-14 and 24.
- 1.9 Document D8 describes the flame spraying of magnetite or iron oxide that can contain up to 10 wt.% FeO or is present as a mixture with 1 wt.%



carbon particles (see the abstract). D8 therefore also prejudices the novelty of Claims 13-14 and 17-18.

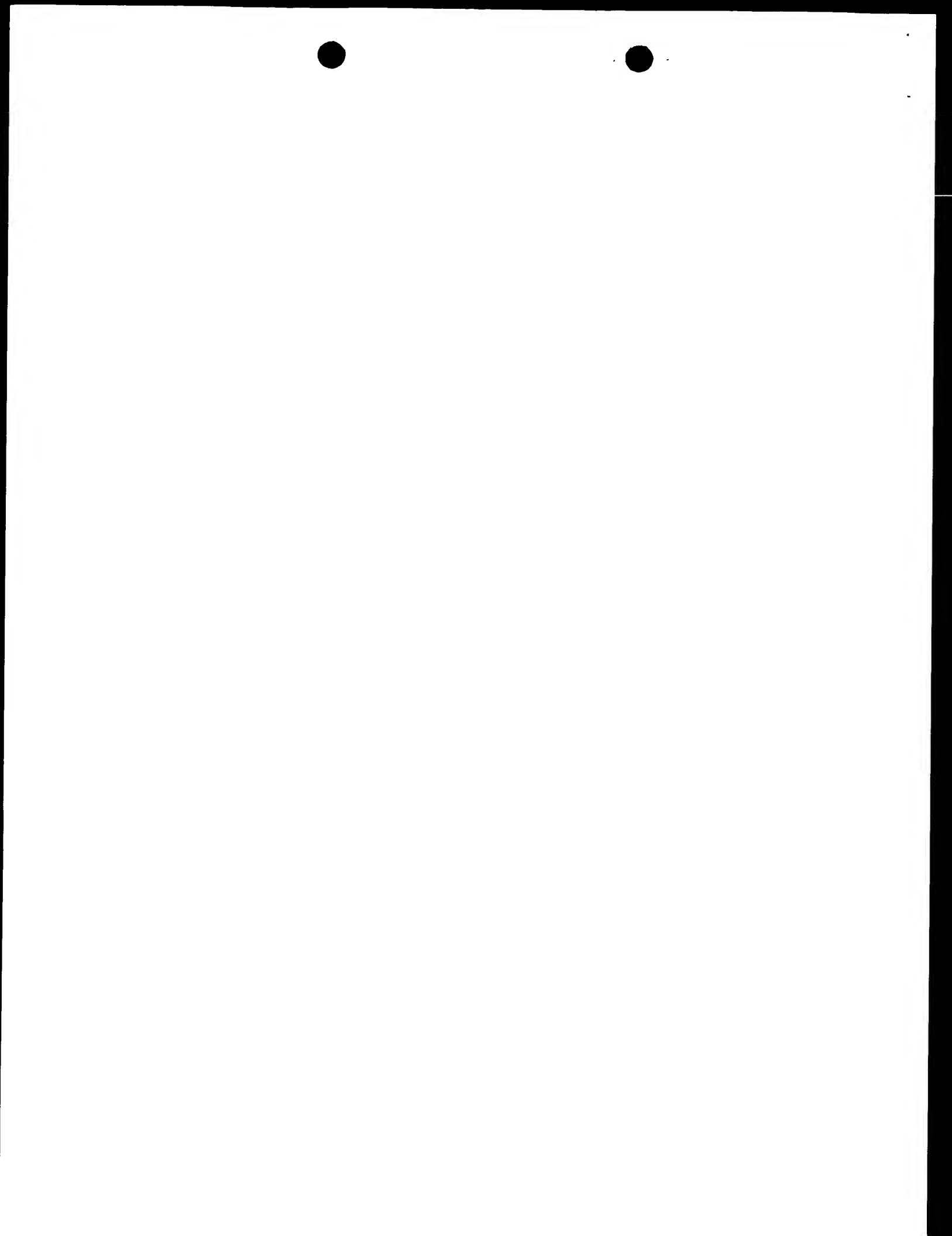
- 1.10 Document D9 describes a device for the optimised coating of workpieces with metals, composite and special materials, plastics, etc. by means of thermal spraying (preferably plasma spraying, but can be used for any spraying method), in which the particle speed is measured by means of a laser anemometer (double-beam technology) and the particle current density is measured by means of a particle counter and the coating is controlled (see the abstract; Figures 1-10; Claims 1-14; page 5, second paragraph to page 6, first paragraph; page 9, second full paragraph). Document D9 can therefore be combined with any thermal spraying method. Nevertheless, there would be no reason for a person skilled in the art to combine it in an obvious manner with the method as per Claim 1, which is controlled on-line and is used to apply specific magnetite or magnetite mixtures.
- 1.11 Document D10 describes a different thermal coating device with appliances (measuring temperature, particle density, particle size, current force, speed of the carrier gas and plasma gas, quantity of plasma gas, etc.) for systematically monitoring the coating jet (see the abstract; Figures 1-4, Claims 1-33; column 8, line 46 to column 9, line 4). Document D10 can therefore be combined with any thermal spraying method. Nevertheless, there would be no reason for a person skilled in the art to combine it in an obvious manner with the method as per Claim 1, which is controlled on-line and is used

to apply specific magnetite or magnetite mixtures.

1.12 Document D11 describes a different thermal coating device in which the coating appliance is controlled by means of a camera and an image processor coupled therewith (see the abstract). Document D11 can therefore also be combined with any thermal spraying method. Nevertheless, there would be no reason for a person skilled in the art to combine it in an obvious manner with the method as per Claim 1, which is controlled on-line and is used to apply specific magnetite or magnetite mixtures.

1.13 Document D12 describes an additional thermal plasma coating device having sensors for monitoring the temperature and speed of the sprayed particles by means of two photodetectors (two-colour pyrometry), the current, powder supply rate, powder-conveying gas flow, etc. thus being controlled (see Claims 1-14; column 1, line 32 to column 2, line 54; column 4, line 28 to column 5, line 56; Figures 1-4). Document D12 can therefore also be combined with any thermal spraying method. Nevertheless, there would be no reason for a person skilled in the art to combine it in an obvious manner with the method as per Claim 1, which is controlled on-line and is used to apply specific magnetite or magnetite mixtures.

1.14 Document D13 describes a device for monitoring the thermal coating of a substrate using a heat ray (e.g. an electron beam), the temperature or temperature distribution and/or the quantity of powder being monitored by means of a video camera (see Figures 1-8; Claims 1-17). D13 does not



disclose a thermal spraying method. It would not, therefore, be obvious to combine D13.

1.15 Document D14 describes a method and a device for controlled thermal plasma coating in which the temperature distribution (IR pyrometer) and particle distribution are controlled by means of a video camera and the data is used for regulating and controlling purposes (see Claims 1-30; Figures 1-6). Document D14 can also be combined with any thermal spraying method with which, for example, magnetite or magnetite mixtures are applied. A person skilled in the art would, however, have no particular reason to do this.

1.16 Document D15 was published on 10 November 1999 and is based on a priority of 6 May 1998. The priority of the present application could not be verified, since the priority documents are not included in the file, and therefore it is assumed that the priority is valid. Consequently, D15 does not belong to the prior art. D15 describes an additional device for monitoring the features influencing the quality of the sprayed layer using a digital camera (see Claims 1-10). Since D15 does not mention the spraying of magnetite, it is not considered relevant.

1.17 The remaining dependent material compositions as per Claims 16, 21 and 25-26 concern magnetite with intermetallic compounds, a chromium carbide content reduced in relation to D3 by up to 30 wt.% (for optimisation), or the use of a filler wire or a spray powder produced by spray drying, and are likewise considered to be non-inventive, since said



features are common measures in the field of thermal spraying. Furthermore, the application does not include any examples or test results which show that these claimed materials lead to a coating with improved properties against corrosion and abrasion.

- 1.18 It follows from the above that Claims 1-12 meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3). In contrast, Claims 13-15, 17-20, 22-24 and 27 do not meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3), whilst Claims 16, 21 and 25-26 do not meet the requirements of PCT Article 33(3). The industrial applicability of the coating method and of the claimed materials is obvious.



VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. [German text only] The application contains the following typing errors:

Claim 19, line 3 should correctly read "oder einem ferritischen Stahl";

page 7, line 28 should correctly read "mittels Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie (HSP)".

2. The requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii) are not satisfied, since the description does not cite documents D2-D3, D5 and D10-D12 or outline the relevant prior art disclosed therein.



VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The application does not meet the requirements of PCT Article 6:

1. The present Claim 1 is unclear owing to the wording "by **plasma spraying** controlled on-line, in particular high-speed flame spraying or plasma spraying...", which is probably a typing error, since
 - a) "high-speed flame spraying" is not a specific "plasma spraying method";
 - b) the alternative indicated by the word "**or**" is identical to the first; and
 - c) the present Claim 1 is inconsistent with page 3, lines 1-11 of the description (according to which "flame spraying controlled on-line, in particular high-speed flame spraying..." is used), and therefore Claim 1 is also rendered unclear by the description.
- 2.2 **Claim 15** is unclear owing to the wording "**that it consists of magnetite and an additional metallic material**". Since "magnetite" is not a metallic material (but an oxidic material), it is unclear which "additional metallic material" is intended.
- 2.3 **Claim 25** is totally unclear owing to the wording "**material...characterised by a filler wire as filamentary spraying material**, the filling of which consists...". What is probably intended is "that the material is present in the form of a filamentary spray filler wire, the filling of which consists of



VIII. Certain observations on the international application

magnetite and the coating of which consists of an alloy."

- 2.4 Claim 26 is unclear owing to the wording "material...characterised by a powder particle that **has good flow properties** and was produced by spray drying **from the powdery material mixture**".

Since none of the preceding Claims 13-25, to which Claim 26 refers back, nor Claim 26 itself defines a powdery material mixture, Claim 26 is unclear owing to the wording "from **the** material mixture". Furthermore, the relative expression "**good** flow properties" does not set any precise limitations and therefore also renders Claim 26 unclear.

- 2.5 A similar objection to that made in point 2.4 above is raised against Claim 27 and the wording "material...characterised by a powder particle that **is guaranteed not to separate** and was produced using an agglomeration method **from the powdery material mixture**". Furthermore, what does "is guaranteed not to separate" mean and when is the powder particle no longer "guaranteed not to separate"?

- 2.6 Claims 20, 22 and 24 contain a reference (between parentheses) to Figures 1, 6 or 3, respectively, and therefore these claims are unclear, since the purpose of these references between parentheses is not apparent. Furthermore, the requirements of PCT Rule 6.2(a) are not satisfied (see the PCT Guidelines, Chapter III-4.10).



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/09140

VIII. Certain observations on the international application

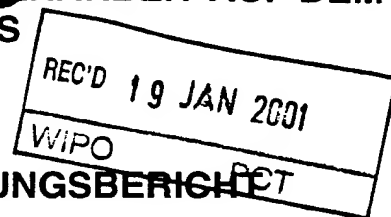
- 2.7 The passage on page 2, lines 17-20 of the description, "in addition, all combinations consisting of at least two of the features disclosed in the description, the drawings and/or the claims fall within the scope of the invention" renders the claims unclear.

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts J255WP2	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09140	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25/11/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 25/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C23C4/06		
Anmelder JOMA CHEMICALS AS et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 10 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 12 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 08/06/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 17.01.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Hahn, H Tel. Nr. +49 89 2399 8450 



I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

6-15	ursprüngliche Fassung			
1,1a,2-5,5a	eingegangen am	29/12/2000	mit Schreiben vom	10/11/2000

Patentansprüche, Nr.:

1-27	eingegangen am	29/12/2000	mit Schreiben vom	10/11/2000
------	----------------	------------	-------------------	------------

Zeichnungen, Blätter:

1/4-4/4	ursprüngliche Fassung
---------	-----------------------

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09140

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- | | | | |
|-------------------------------------|---------------|---------|-------|
| <input type="checkbox"/> | Beschreibung, | Seiten: | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Ansprüche, | Nr.: | 28-30 |
| <input type="checkbox"/> | Zeichnungen, | Blatt: | |

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12,16,21,25-26
	Nein: Ansprüche	13-15,17-20,22-24,27
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	13-27
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-27
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt



1. Sektion V:

Die Dokumente des Internationalen Recherchenberichtes werden wie folgt als relevant betrachtet:

- D1 = DE 30 48 691 A (NIPPON KOKAN) 24. September 1981 (1981-09-24)
- D2 = EP 0 443 730 A (TOKAI CRBON) 28. August 1991 (1991-08-28)
- D3 = DE 23 35 995 A (NIPPON PISTON RING) 28. März 1974 (1974-03-28)
- D4 = DE 22 58 405 A (NIPPON PISTON RING) 7. Juni 1973 (1973-06-07)
- D5 = US 2 707 691 A (WILIAM MAXWELL WHEILDON) 3. Mai 1955 (1955-05-03)
- D6 = DE 22 06 220 A (HORST JOHANNES) 23. August 1973 (1973-08-23)
- D7 = PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31. Januar 1997 (1997-01-31) & JP 08 225911 A (TOCALO CO LTD;SHINKO METAL PROD KK), 3. September 1996 (1996-09-03)
- D8 = PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 617 (E-1634), 24. November 1994 (1994-11-24) & JP 06 236793 A (EBARA CORP), 23. August 1994 (1994-08-23)
- D9 = DE 34 35 748 A (SIEMENS) 10. April 1986 (1986-04-10)
- D10 = EP 0 837 305 A (SULZER-METCO) 22. April 1998 (1998-04-22)
- D11 = PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28. Februar 1997 (1997-02-28) & JP 08 269672 A (TOSHIBA CORP), 15. Oktober 1996 (1996-10-15)
- D12 = US 5 180 921 A (CHRISTIAN MOREAU) 19. Januar 1993 (1993-01-19)
- D13 = DE 195 45 005 A (ABB PATENT) 5. Juni 1997 (1997-06-05)
- D14 = US 5 047 612 A (SUDHIR D. SAVKAR) 10. September 1991 (1991-09-10)
- D15 = EP 0 955 389 A (LINDE) 3. Mai 1999 (1999-05-03)

1.1 Die vorliegenden Ansprüche 13-27 werden als Produktansprüche "per se" ("Werkstoffzusammensetzung") interpretiert. Das bedeutet, daß die Gegenstände dieser Ansprüche neu und erfinderisch sein müssen, unabhängig von ihrer beabsichtigten Verwendung ("durch thermisches Spritzen mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-12") oder ihrem Herstellungsverfahren. Daher ist jedes Dokument, das eine solche beanspruchte Werkstoffzusammensetzung (Gegenstand) offenbart, als neuheitsschädlich für diesen Gegenstand zu betrachten - sogar, wenn dieser Gegenstand nach einem anderen Verfahren hergestellt wurde oder für einen anderen Zweck verwendet wird.



Magnetitwerkstoffe als Pulver 'per se' oder als Mischungen mit Metallen, Oxiden, Karbiden etc. zum thermischen Beschichten von Substraten (z.B. von Kolbenringe etc.) gehören aber schon seit langem zum St.d.T. (vgl. D1-D14) und sind von den vorliegenden Ansprüchen nicht ausgeschlossen.

1.2 Dokument D1 beschreibt einen mit Eisenoxiden beschichteten Lochdorn, der durch thermisches Aufsprühen eines Gemisches geschmolzenen Eisenoxidpulvers (Korngröße von 1 μm bis 1 mm) enthaltend mehr als 50 Gew.% Fe_3O_4 (mit Zusatz von z.B. Fe, Fe_2O_3 , 25 Gew.% Chromoxid, NiO, CoO, Cr, Ni, Co, etc.) bis zu 100 Gew.% Fe_3O_4 mittels Pulverflammspritzen, Plasmasprühen oder Detonationssprühen erfolgen (vgl. Ansprüche 1-7; Seite 11, Zeilen 3-27; Tabellen 1-3). Der Werkstoff gemäß D1 erfüllt damit alle Erfordernisse der Formulierungen der Ansprüche 13-15, 17-19, 22-24 und ist somit neuheitsschädlich für diese Ansprüche.

1.3 Dokument D2 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen von Magnetit beschichteter Elektroden, bei dem durch Mischen von FeO - und Fe_2O_3 -Pulver sowie Polyvinylalkohol-Lösung eine Mischung hergestellt (=Agglomerierung), diese zu einem Grünkörper gepreßt und dann zu Magnetit gesintert wurde. Anschließend wurde der Magnetitsinter auf eine Teilchengröße von 5-150 μm pulverisiert und das Magnetitpulver mittels thermischen Spritzens, z.B. mittels Plasmaspritzens, Plasmajets oder Wasserplasma, auf die Elektroden aufgebracht (vgl. Beispiele 1-3; Tabellen 1-3; Ansprüche 1-8; Seite 2, Zeilen 1-7 und 44-45). Damit ist D2 neuheitsschädlich für die Ansprüche 13-14, 24 und 27.

1.4 Dokument D3 beschreibt die Beschichtung eines Gleitkörpers (z.B. Kolbenringe) durch thermisches Spritzen (Metco 3M-Typpistole gemäß dem Beispiel bedeutet Plasmaspritzen) einer Mischung von Fe_3O_4 mit Cr_2O_3 (Verhältnis 50:50), Fe_3O_4 mit Cr_3C_2 (60:40) sowie Fe_3O_4 und einer Selbst-Flußlegierung (70:30) (vgl. Anspruch 1; Seite 3, Zeilen 8-21; Beispiele 1-3; Figuren 1-3). Somit ist D3 neuheitsschädlich für die Ansprüche 13, 15, 17-18, 20 und 22-23.

1.5 Dokument D4 beschreibt das thermische Spritzen (bevorzugt Plasma; mit Metco 3M-Plasmaspritzpistole) von Fe_3O_4 auf Bauteile, die der Gleitreibung ausgesetzt sind (vgl. Ansprüche 1-4; Beispiel). D4 ist somit neuheitsschädlich für die Ansprüche 13-14.



1.6 Dokument D5 beschreibt das Flammsspritzen von Metalloxiden auf Substrate unter Verwendung von drahtförmigen Mineralien, z.B. von Korund (Mischung von Korund, Magnetit, Hämatit, Quarz und Spinell) oder von Eisenoxiden (vgl. Anspruch 1; Spalte 4, Zeilen 16-53; Spalte 5, Zeilen 1-53), bei dem die Mischungsbestandteile mit einem Hilfsmittel gemischt werden (=Agglomerierung). D5 ist somit neuheitsschädlich für die Ansprüche 13, 17-18, 22 und 27.

1.7 Dokument D6 beschreibt ebenfalls das Plasma- Flammsspritzen von Magnetitpulver um Magnetitschichten zu erhalten (vgl. Beispiele; Ansprüche 1-10). Damit ist auch D6 neuheitsschädlich für die Ansprüche 13-14.

1.8 Dokument D7 beschreibt das Plasmaspritzen eines Magnetitpulvers von 5-50 µm Korngröße bzw. von 10-100 µm Korngröße (vgl. Zusammenfassung). Damit ist auch D7 neuheitsschädlich für die Ansprüche 13-14 und 24.

1.9 Dokument D8 beschreibt das Flammsspritzen von Magnetit oder Eisenoxid, das bis zu 10 Gew.% FeO enthalten kann, oder als Mischung mit 1 Gew.% Kohlenstoffteilchen (vgl. Zusammenfassung). Somit ist auch D8 neuheitsschädlich für die Ansprüche 13-14 und 17-18.

1.10 Dokument D9 beschreibt eine Vorrichtung zum optimierten Beschichten von Werkstücken mit Metallen, Verbund- und Sonderwerkstoffen, Kunststoffen etc. durch thermisches Spritzen (bevorzugt Plasmaspritzen, kann aber für jedes Spritzverfahren verwendet werden), bei der die Partikelgeschwindigkeit mittels Laser-Anemometers (Zweistrahltechnik) und die Partikelstromdichte mittels Partikelzählers gemessen werden und die Beschichtung gesteuert wird (vgl. Zusammenfassung; Figuren 1-10; Ansprüche 1-14; Seite 5, zweiter Absatz bis Seite 6, erster Absatz; Seite 9, zweiter voller Absatz). Das Dokument D9 läßt sich somit mit jedem thermischen Spritzverfahren kombinieren. Der Fachmann hat allerdings keinerlei Grund, es mit den online-gesteuerten Verfahren gemäß Anspruch 1, mit dem bestimmte Magnetit oder Magnetitmischungen aufgebracht werden, in naheliegender Weise zu kombinieren.

1.11 Dokument D10 beschreibt eine andere thermische Beschichtungseinrichtung mit Einrichtungen (Messung der Temperatur, der Partikeldichte, Partikelgröße, Stromstärke, Träger- und Plasmagasgeschwindigkeit, Plasmagasmenge etc.) zur



systematischen Überwachung des Beschichtungstrahles (vgl. Zusammenfassung; Figuren 1-4; Ansprüche 1-33; Spalte 8, Zeile 46 bis Spalte 9, Zeile 4). Das Dokument D10 läßt sich somit mit jedem thermischen Spritzverfahren kombinieren. Der Fachmann hat allerdings keinerlei Grund, es mit den online-gesteuerten Verfahren gemäß Anspruch 1, mit dem bestimmte Magnetit oder Magnetitmischungen aufgebracht werden, in naheliegender Weise zu kombinieren.

1.12 Dokument D11 beschreibt eine andere thermische Beschichtungseinrichtung, bei der mittels einer Camera bzw. einer damit gekoppelten Bildverarbeitung die Beschichtungseinrichtung gesteuert wird (vgl. Zusammenfassung). Damit läßt sich auch das Dokument D11 mit jedem thermischen Spritzverfahren kombinieren. Der Fachmann hat allerdings keinerlei Grund, es mit den online-gesteuerten Verfahren gemäß Anspruch 1, mit dem bestimmte Magnetit oder Magnetitmischungen aufgebracht werden, in naheliegender Weise zu kombinieren.

1.13 Dokument D12 beschreibt eine weitere thermische Plasmabeschichtungseinrichtung mit Sensoren zum Überwachen der Temperatur und Geschwindigkeit der gespritzten Teilchen mittels zweier Photodetektoren (Zweifarbpyrometer), womit dann der Strom, Pulverzuführrate, Pulverfördergasstrom etc. gesteuert werden (vgl. Ansprüche 1-14; Spalte 1, Zeile 32 bis Spalte 2, Zeile 54; Spalte 4, Zeile 28 bis Spalte 5, Zeile 56; Figuren 1-4). Das Dokument D12 läßt sich somit ebenfalls mit jedem thermischen Spritzverfahren kombinieren. Der Fachmann hat allerdings keinen Anlaß, es mit den online-gesteuerten Verfahren gemäß Anspruch 1, mit dem bestimmte Magnetit oder Magnetitmischungen aufgebracht werden, in naheliegender Weise zu kombinieren.

1.14 Dokument D13 beschreibt eine Vorrichtung zum Überwachen der thermischen Beschichtung eines Substrates unter Verwendung eines Wärmestrahles (z.B. Elektronenstrahl), bei der die Temperatur oder Temperaturverteilung und/oder die Pulvermenge mittels einer Videokamera überwacht werden (vgl. Figuren 1-8; Ansprüche 1-17). D13 offenbart kein thermisches Spritzverfahren. D13 läßt sich daher nicht in naheliegender Weise kombinieren.

1.15 Dokument D14 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zum kontrollierten thermischen Plasmabeschichten, bei dem mit einer Videokamera die



Temperaturverteilung (IR-Pyrometer) bzw. Partikelverteilung kontrolliert bzw. die Daten zum Regeln und Steuern verwendet werden (vgl. Ansprüche 1-30; Figuren 1-6). Das Dokument D14 läßt sich auch mit jedem thermischen Spritzverfahren, mit dem z.B. Magnetit oder Magnetitmischungen aufgebracht werden, kombinieren. Der Fachmann hat allerdings keinen besonderen Grund, dies zu tun.

1.16 Das Dokument D15 wurde am 10.11.99 veröffentlicht und basiert auf einer Priorität vom 06.05.98. Die Priorität der vorliegenden Anmeldung konnte nicht überprüft werden, da die Prioritätsunterlagen nicht in der Akte vorlagen, doch wird davon ausgegangen, daß die Priorität gültig ist. Dokument D15 gehört somit nicht zum St.d.T.. D15 beschreibt im übrigen eine weitere Vorrichtung zum Überwachen von die Qualität der Spritzschicht beeinflussender Merkmal mit einer digitalen Bildkamera (vgl. Ansprüche 1-10). Da D15 nirgends das Aufspritzen von Magnetit erwähnt, wird es als nicht relevant erachtet.

1.17 Die verbleibenden abhängigen Werkstoffzusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 16, 21 und 25-26 betreffend Magnetit mit intermetallischen Verbindungen, einem gegenüber D3 auf bis zu 30 Gew.% reduzierten Chromcarbidgehalt (Optimierungsaufgabe), oder die Verwendung eines Fülldrahtes bzw. eines durch Sprühtrocknung hergestellten Sprühpulvers wird ebenfalls als nicht erfinderisch angesehen, da es sich dabei um übliche Maßnahmen im Bereich des thermischen Spritzens handelt. Des weiteren gibt es keinerlei Beispiele oder Versuchsergebnisse, die eine Verbesserung der Korrosions- bzw. Verschleißigenschaften der Beschichtung durch diese beanspruchten Werkstoffe belegen würden.

1.18 Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß die Ansprüche 1-12 die Erfordernisse von Artikel 33(2) und (3) PCT erfüllen. Die Ansprüche 13-15, 17-20, 22-24 und 27 erfüllen hingegen nicht die Erfordernisse von Artikel 33(2) und (3) PCT, während die Ansprüche 16, 21 und 25-26 nicht die Erfordernisse von Artikel 33(3) PCT erfüllen. Die gewerbliche Anwendbarkeit des Beschichtungsverfahrens sowie der beanspruchten Werkstoffe ist offensichtlich.

2. Sektion VIII:

Die Anmeldung erfüllt nicht die Erfordernisse von Artikel 6 PCT:



2.1 Der vorliegende Anspruch 1 ist durch die Formulierung "... durch online gesteuertes **Plasmaspritzen**, insbesondere Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, **oder Plasmaspritzen ...**" - die wahrscheinlich einen Tippfehler darstellt - in sich unklar, da

- a) das "Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen" kein spezielles "Plasmaspritzverfahren" darstellt;
- b) die mittels des Ausdruckes "**oder**" angegebene Alternative ident mit der ersten Variante ist; und außerdem
- c) der vorliegende Anspruch 1 unstimmt mit Seite 3, Zeilen 1-11 der Beschreibung ist (wonach "online-gesteuertes Flammspritzen, insbesondere Hochgeschwindigkeit-Flammspritzen ..." angewandt wird), wodurch Anspruch 1 zusätzlich durch die Beschreibung unklar gemacht wird.

2.2 **Anspruch 15 ist durch die Formulierung "dass er aus Magnetit und einem weiteren metallischen Werkstoff besteht" unklar.** Da "Magnetit" keinen metallischen Werkstoff darstellt (sondern einen oxidischen Werkstoff), ist unklar, welcher "weitere metallische Werkstoff" gemeint sein soll.

2.3 **Anspruch 25 ist durch die Formulierung "Werkstoff ... gekennzeichnet durch einen Fülldraht als drahtförmigen Spritzwerkstoff , dessen Füllung ... besteht" absolut unklar.** Was wahrscheinlich mit dieser Formulierung gemeint sein dürfte, ist "daß der Werkstoff in Form eines drahtförmigen Füllspritzdrahtes vorliegt, dessen Füllung aus Magnetit und dessen Mantel aus einer Legierung besteht."

2.4 Anspruch 26 ist durch die Formulierung "Werkstoff ... gekennzeichnet durch ein **aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch** durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulverkorn **mit guten Fließeigenschaften**" unklar.

Da weder einer der vorhergehenden Ansprüche 13-25 - auf die Anspruch 26 zurückbezogen ist - noch Anspruch 26 ein pulverförmiges Werkstoffgemisch definiert, wird Anspruch 26 durch den Ausdruck "aus **dem** ... Werkstoffgemisch" unklar. Des weiteren erlaubt der relative Ausdruck "**guten** Fließeigenschaften" keinerlei präzise Abgrenzung und macht damit Anspruch 26 weiter unklar.

2.5 Eine analoge Beanstandung wie im oberen Punkt 2.4 gilt für Anspruch 27 und die



Formulierung "Werkstoff ... gekennzeichnet durch ein **aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch** mittels eines Agglomerisationsverfahrens hergestelltes **entmischungssicheres Pulverkorn**" unklar. Hier stellt sich zusätzlich die Frage, was bedeutet "entmischungssicher" bzw. wann ist das Pulverkorn nicht mehr "entmischungssicher"?

2.6 Die Ansprüche 20, 22 und 24 weisen alle einen Verweis (in Klammern) auf die Figuren 1, 6 bzw. 3 auf, wodurch diese Ansprüche insofern unklar sind, da man nicht weiß, was mit diesen Verweisen in den Klammern bezweckt werden soll. Zusätzlich sind auch die Erfordernisse der Regel 6.2(a) PCT nicht erfüllt (vgl. dazu die PCT Richtlinien, C-III, 4.10).

2.7 Die Aussage auf Seite 2, Zeilen 17-20 der Beschreibung "Zudem fallen in den Rahmen der Erfindung alle Kombinationen ... aus zumindest zwei der in der Beschreibung, der Zeichnung und/oder den Ansprüchen offenbarten Merkmale" macht die Ansprüche unklar.

3. Sektion VII:

3.1 Die Anmeldung weist die folgenden Tippfehler auf:

Anspruch 19, Zeile 3 sollte korrekt lauten "oder einem ferritischen Stahl";
Seite 7, Zeile 28 sollte korrekt lauten "mittels Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie (HSP)".

3.2 Die Erfordernisse der Regel 5.1(a)(ii) PCT sind nicht erfüllt, da die Dokumente D2-D3, D5 sowie D10-D12 nicht in der Beschreibung zitiert und der darin offenbarte relevante St.d.T. kurz umrissen wurde.



BESCHREIBUNG

Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleissfesten Schicht auf einem Substrat sowie Werkstoff dafür

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleissfesten Schicht auf einem Substrat durch Aufsprühen eines Werkstoffes auf Eisenoxidbasis. Zudem erfasst die Erfindung einen Werkstoff zum Herstellen einer korrosionsverschleissfesten Schicht auf einem
10 Substrat, welche durch thermisches Spritzen mit diesem Verfahren aufgetragen wird.

Durch die DE 30 48 691 A1 ist ein derartiges Verfahren bekannt geworden, mit dem ein Lochdorn für ein Stopfen- und
15 Streckwalzwerk beschichtet wird; auf der Dornoberfläche wird durch Aufsprühen eines weitgehend aus Eisenoxid bestehenden Pulvers in geschmolzenem Zustand eine Schutzschicht gebildet; ein solcher Lochdorn soll preiswert herstellbar und von ausgezeichneter Haltbarkeit sein sowie bessere Iso-
20 lierungs- und Gleiteigenschaften anbieten. Dazu werden als Eisenoxide die Verbindungen FeO , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 beziehungsweise deren Gemische angeboten, die mehr als 50 Gew.-% des Pulvers ausmachen. Zudem können Oxide von Chrom, Nickel, Kupfer und Mangan bzw. Metalle aus der Gruppe Eisen, Chrom,
25 Nickel, Kobalt, Kupfer und Mangan eingesetzt werden.

Die DE 34 35 748 A1 schildert den Einsatz eines Laser-Anemometer, dessen Messvolumen relativ zu einem heißen Gasstrahl verstellbar ist, zur Ermittlung der Partikelgeschwindigkeiten beim thermischen Spritzen. Die Partikelstromdichte wird durch einen Partikelzähler ermittelt, der die Anzahl der jeweils durch das Messvolumen fliegenden
30 Spritzpartikel zählt. Die mittleren Partikelflugbahnen und der Schmelzzustand werden in einer Einrichtung zur digitalen Datenverarbeitung errechnet.
35



J255WP2

- 1a

Korrosions- und Verschleißschuttschichten werden üblicherweise aus Pulvergemischen verschiedener Art auf zu schützende Oberflächen in der Fabrikation oder zum Unterhalt aufgebracht. Dazu werden in der Hauptsache thermische Spritzverfahren oder Aufdampfverfahren wie CVD (chemical vapor deposition) oder PVD (plasma vapor deposition) eingesetzt. Mit den CVD- und PVD-Verfahren können dünne Korrosions- und Verschleißschuttschichten auf Oxid- oder Hartstoffbasis, besonders in der Massenproduktion, aufgebracht werden. Zudem werden elektrochemische oder galvanische Verfahren eingesetzt.

10

Mittels des thermischen Spritzens werden in der Hauptsache Schichten einer Schichtdicke von mehr als 0,1 mm geschaffen. Bei den durch thermisches Spritzen hergestellten korrosions- und verschleißfesten Schichten handelt es sich zumeist um metallische oder oxidische Schichten, in die zur Verbesserung Hartstoffe eingelagert werden.

15

Eines der größten Probleme bei den thermischen Spritzverfahren ist das Herstellen von Schichten konstanter Eigenschaften und Qualität. Aus diesem Grunde konnten die thermischen Spritzverfahren an Substraten oder Teilen mit hohen Qualitätsansprüchen in der Serienproduktion nur begrenzt Anwendung finden.

20

Versuche mit Auswahl des Werkstoffes bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung oder seiner Form -- etwa zum einen des Drahtdurchmessers eines Fülldrahtes oder zum anderen der Korngrößenverteilung und der Korn-

25



J255WP2

- 2 -

form des Spritzpulvers -- führten zu keiner ausreichenden Qualitätssteigerung. Auch Änderungen an den Spritzanlagen verhalfen nicht zu einer besseren Qualität.

5 Es fanden Versuche statt, Verschleiß- und Korrosionsschutz durch thermisch aufgespritzte Schichten aus Eisenoxid bzw. Magnetit zu schaffen. Bei allen Versuchen dieser Art zeigte sich, dass die Qualität der jeweiligen Schicht in Hinblick auf den Schichtaufbau nur unter großem Aufwand einigermaßen gesichert zu werden vermochte.

10 In Kenntnis dieser Gegebenheiten hat sich der Erfinder das Ziel gesetzt, das Herstellen einer konstanten verschleiß- und korrosionsfesten Oberflächenbeschichtung auf Oxidbasis auf dem Wege des thermischen Spritzens zu verbessern.

15 Zur Lösung dieser Aufgabe führen die Lehren der unabhängigen Patentansprüche; die Unteransprüche geben günstige Weiterbildungen an. Zudem fallen in den Rahmen der Erfindung alle Kombinationen aus zumindest zwei der in der Beschreibung, der Zeichnung und/oder den Ansprüchen offenbarten Merkmale.

Erfindungsgemäß weist der Schichtwerkstoff zum Herstellen der korrosions- und verschleißfesten Schicht zumindest 20 Gew.-% -- vorzugsweise mehr als 30 Gew.-% -- Magnetiteisenstein (Fe_3O_4 , auch mit Zusätzen von Fe_2O_3) auf; es
25 kann sich um reines Magnetit (Fe_3O_4) handeln oder um einen Werkstoff aus Magnetit und wenigstens einem weiteren metallischen Werkstoff, gegebenenfalls auch um Magnetit und zumindest eine intermetallische Verbindung.

Zudem hat sich ein Werkstoff mit einem Zusatz aus Karbid/en oder Nitrid/en
30 oder Silizid/en oder Borid/en oder Oxid/en als günstig erwiesen oder ein Werkstoff, dessen Zusätze Mischungen aus Metallen, intermetallischen Verbindungen, Karbiden, Nitriden, Siliziden, Boriden und/oder Oxiden sind.

Die Zusätze von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, zum
35 ~~Magnetiteisenstein können etwa Cr, CrNi oder ferritische Stähle sein.~~



J255WP2

- 3 -

Erfindungsgemäß wird der zumindest 20 Gew.-% -- vorzugsweise mehr als 30 Gew.-% -- Magneteisenstein (Fe_3O_4 und/oder FeFe_2O_4) aufweisende Werkstoff auf Eisenoxidbasis durch online-gesteuertes Flamspritzen, insbesondere Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen, oder Plasmaspritzen, insbesondere Plasmaspritzen in der Luft oder im Vakuum, Hochleistungs-Plasmaspritzen (HPPS), Shrouder-Plasmaspritzen (SPS) bzw. durch online-gesteuertes Drahtflamspritzen oder Lichtbogendrahtspritzen aufgebracht sowie dabei die Schicht aus dem Werkstoff durch ein Online-Kontroll- und Steuersystem überwacht.

Zum Aufbringen der Verschleiß- und/oder Korrosionsschicht sind erfindungsgemäß alle thermischen Spritzverfahren wie das autogene Flamspritzen, das Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen (HVOF Spritzen), das Plasmaspritzen unter Luft (APS), das Shroud-Plasmaspritzen (SPS), das Vakuum-spritzen (LPPS), das Hochleistungs-Plasmaspritzen (HPPS), das autogene Drahtspritzen oder Lichtbogen-Drahtspritzen einsetzbar.

Die Online-Kontrolle und Steuerung erfolgt mit einer Kombination von verschiedenen Verfahren, die es erlauben, die Temperatur des Partikels bzw. den Aufschmelzgrad, die Partikelgröße, die Geschwindigkeit, das Auftreffen desselben auf das Substrat sowie die Erwärmung der Schicht und des Substrats während des Spritzvorgangs zu messen. Die Messsignale werden dann dem Computer einer Steueranlage für die Spritzanlage zugeleitet und die Flammenparameter sowie die Leistung den Werten angepasst.

30



J255WP2

- 4 -

Vom Erfinder wurde also festgestellt, dass es möglich ist, eine den oben erwähnten Anforderungen gerecht werdende Beschichtung zu schaffen, wenn als Werkstoff ein Oxid auf Eisenbasis verwendet wird, dem man -- in Abhängigkeit von dem zu lösenden Korrosions- oder Verschleißproblem -- Metalle, Hartstoffe oder intermetallische Verbindungen zusetzt. Der Werkstoff muss nach einem bestimmten Herstellungsverfahren erzeugt werden; erfindungsgemäß wird ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulverkorn mit guten Fließeigenschaften vorgeschlagen sowie ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch mittels eines Agglomerationsverfahrens hergestelltes entmischungssicheres Pulverkorn.

Die Spritzanlage wird mit einem Online-Kontroll- bzw. Steuersystem zur Überwachung ausgerüstet, um Schichten mit einer hohen Qualität und gleichbleibenden Eigenschaften durch Aufspritzen herstellen zu können.

Dazu hat sich eine Online-Kontrolle und Steuerung mittels einer auf den Spritzstrahl gerichteten ITG-Kamera, einen LDA-Detektor mit LDA-Laser sowie einen HSP-Kopf als günstig erwiesen oder eine Online-Kontrolle mittels einer auf den Spritzstrahl gerichteten ITG-Kamera und einen HSP-Kopf eines Messkörpers.

Gemessen werden soll durch die Online-Kontrolle und Steuerung günstigerweise die Partikelgeschwindigkeit in der Spritzflamme, etwa durch ein Laser-Doppler-Anemometer anhand eines von einem Lasergerät ausgeschickten Strahles, der durch eine Sendeoptik in zwei Teilstrahlen zerlegt wird.

Nach einem anderen Merkmal der Erfindung wird durch die Online-Kontrolle und Steuerung die Partikeltemperatur in der Spritzflamme mittels eines Hochgeschwindigkeits-Pyrometers beobachtet. Dies erfolgt etwa mittels Infrarot-Thermographie.

Auch hat es sich als günstig erwiesen, durch die Online-Kontrolle und Steuerung die Gasmenge zu messen, etwa eine Plasmagasmenge.



Dank der Online-Kontrolle und Steuerung ist man auch in der Lage, eine gemessene Strom-Spannungscharakteristik auszuwerten oder eine der Spritzflamme zugeführte Pulvermenge zu messen.

- 5 Erfindungsgemäß weist der Schichtwerkstoff zum Herstellen der korrosions- und verschleißfesten Schicht zumindest 20 Gew.-% -- vorzugsweise mehr als 30 Gew.-% -- Magnetiteisenstein (Fe_3O_4 , auch mit Zusätzen von Fe_2O_3) auf; es kann sich um reines Magnetit (Fe_3O_4) handeln oder um einen Werkstoff aus Magnetit und wenigstens einem weiteren metallischen Werkstoff, gegebenen-
10 falls auch um Magnetit und zumindest eine intermetallische Verbindung.

Zudem hat sich ein Werkstoff mit einem Zusatz aus Karbid/en oder Nitrid/en oder Silizid/en oder Borid/en oder Oxid/en als günstig erwiesen oder ein Werkstoff, dessen Zusätze Mischungen aus Metallen, intermetallischen Ver-
15 bindungen, Karbiden, Nitriden, Siliziden, Boriden und/oder Oxiden sind.

Die Zusätze von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, zum Magneteisenstein können etwa Cr, CrNi oder ferritische Stähle sein.

- 20 Bei den Hartstoffen haben sich die Karbide, Nitride, Silizide, Boride und Oxide als Zusätze bewährt. Bei den Karbiden eignen sich die Karbidbildner wie Wolfram, Chrom Molybdän, Niob, Tantal, Titan, Vanadium od.dgl.. Der Zusatz der Karbide sollte auf höchstens 30 Gew.-% -- vorzugsweise 20 Gew.-% -- begrenzt werden. Bei den Boriden und Nitriden als Zusätze in dieser Höhe
25 werden Verbesserungen der Eigenschaften festgestellt. Oxidische Zusätze von Chromoxid (Cr_2O_3) in einer Größenordnung von 1 bis 40 Gew.-% -- vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% -- zeigen ebenfalls gute Resultate.

Um eine hohe Qualität zu erreichen, müssen die pulverförmigen Spritzwerk-
30 stoffe eine Korngröße von 0,05 bis 150 μm -- vorzugsweise 0,1 bis 120 μm -- besitzen. Bei den Gemischen von verschiedenen pulverförmigen Werkstoffen empfiehlt es sich, zur Vermeidung einer Entmischung und zur Verbesserung des Fließverhaltens diese zu agglomerieren oder sprühzutrocknen.



Beim Einsatz drahtförmiger Spritzwerkstoffe mit hohem Magnetitanteil kann im Rahmen der Erfindung aus einem metallischen Mantel und Magnetitpulver ein Fülldraht hergestellt werden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht auf einem Substrat durch Aufsprühen eines Werkstoffes auf Eisenoxidbasis, dadurch gekennzeichnet, dass der zumindest 20 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, Magneteisenstein (Fe_3O_4 und/oder FeFe_2O_4) aufweisende Werkstoff auf Eisenoxidbasis durch online gesteuertes Plasmaspritzen, insbesondere Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, oder Plasmaspritzen, insbesondere Plasmaspritzen in der Luft oder im Vakuum, Hochleistungs-Plasmaspritzen (HPPS), Shroud-Plasmaspritzen (SPS), durch online gesteuertes Drahtflammspritzen oder Lichtbogen drahtspritzen aufgebracht sowie dabei die Schicht aus dem Werkstoff durch ein Online-Kontroll- und Steuersystem überwacht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung mittels einer auf den Spritzstrahl (10) gerichteten ITG-Kamera (18), eines LDA-Detektors (20) mit LDA-Laser (22) sowie eines HSP-Kopfes (24) (Fig. 1).
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung durch das Messen der Partikelgeschwindigkeit in der Spritzflamme.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung mittels des Messens der Partikelgeschwindigkeit in der Spritzflamme durch ein Laser-Doppler-Anemometer anhand eines von einem Lasergerät (62) ausgeschickten



Strahles (60), der durch eine Sendeoptik (64) in zwei Teilstrahlen (60_a, 60_b) zerlegt wird (Fig. 6).

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung durch das Messen der Partikeltemperatur in der Spritzflamme mittels eines Hochgeschwindigkeits-Pyrometers.
5
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 5, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der die Partikeltemperatur in der Spritzflamme mittels Infrarot-Thermographie gemessen wird (Fig. 3).
10
7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der die gemessene Gasmenge analysiert wird.
15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 7, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der eine gemessene Plasmagasmenge analysiert wird.
20
9. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der eine gemessene Strom-Spannungscharakteristik ausgewertet wird.
25
10. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der eine der Spritzflamme zugeführte Pulvermenge gemessen wird.
30



11. Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch ein online gesteuertes Plasmaspritzverfahren, bei dem als Plasmagas Luft verwendet wird.
12. Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungsverfahren ein online gesteuertes wasserstabilisiertes Plasmaspritzverfahren angewendet wird.
13. Werkstoff zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht auf einem Substrat durch thermisches Spritzen mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass er zumindest 20 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, Magneteisenstein (Fe_3O_4 und/oder FeFe_2O_4) aufweist.
14. Werkstoff nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass er aus reinem Magnetit besteht.
15. Werkstoff nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Magnetit und wenigstens einem weiteren metallischen Werkstoff besteht.
16. Werkstoff nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Magnetit und wenigstens einer intermetallischen Verbindung besteht.
17. Werkstoff nach Anspruch 13, gekennzeichnet durch einen Zusatz aus Karbid/en oder Nitrid/en oder Silizid/en oder Borid/en oder Oxid/en.



18. Werkstoff nach Anspruch 13, gekennzeichnet durch den Zusatz einer Mischung aus Metallen, intermetallischen Verbindungen, Karbiden, Nitriden, Siliziden, Boriden und/oder Oxiden.
- 5 19. Werkstoff 15, gekennzeichnet durch Magnetit und einen Zusatz von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% Cr, CrNi, oder einen ferritischen Stahl.
- 10 20. Werkstoff nach Anspruch 13 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Magnetit und Karbiden von W, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, V besteht.
- 15 21. Werkstoff nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Magnetit mit einem Zusatz von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, Wolfram- und/oder Chromkarbiden besteht.
- 20 22. Werkstoff nach Anspruch 13 oder 17, gekennzeichnet durch eine von Mischung Magnetit und Chromoxid.
23. Werkstoff nach Anspruch 22, gekennzeichnet durch einen Anteil des Chromoxids zwischen 1 und 40 Gew.-% vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%.
- 25 24. Werkstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 23, gekennzeichnet durch eine Korngrösse des pulverförmigen Spritzwerkstoffs von 0,05 bis 150 µm, vorzugsweise 0,1 bis 120 µm.
- 30 25. Werkstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 23, gekennzeichnet durch einen Fülldraht als drahtförmigen Spritzwerkstoff, dessen Füllung aus Magnetit und dessen Mantel aus einer Legierung besteht.
- 35



26. Werkstoff nach einem der Ansprüche 13 bis 25, gekennzeichnet durch ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulverkorn mit guten Fließeigenschaften.

5

27. Werkstoff nach Anspruch 13 bis 15, gekennzeichnet durch ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch mittels eines Agglomerationsverfahrens hergestelltes entmischungssicheres Pulverkorn.



TENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 July 2000 (12.07.00)	
International application No. PCT/EP99/09140	Applicant's or agent's file reference J255WP2
International filing date (day/month/year) 25 November 1999 (25.11.99)	Priority date (day/month/year) 25 November 1998 (25.11.98)
Applicant LUGSCHEIDER, Erich	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
08 June 2000 (08.06.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer Nestor Santesso</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	---

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADE MARK OFFICE

VERIFICATION OF TRANSLATION

I, Michael Wallace Richard Turner, Bachelor of Arts, Chartered Patent Attorney, European Patent Attorney, of 1 Horsefair Mews, Romsey, Hampshire SO51 8JG, England, do hereby declare that I am conversant with the English and German languages and that I am a competent translator thereof;

I verify that the attached English translation is a true and correct translation made by me of the attached specification in the German language of International Application PCT/EP99/09140;

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Date: May 5, 2001

Michael Wallace Richard Turner

M W R Turner

Service as
Addressed to: Commissioner
of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231

Express Mail Label
No. EL398544311US

May 18, 2001

(Date of Deposit)

Antoinette Sullo

Name and Reg. No. of Attorney

Antoinette Sullo

Signature

5-18-01

Date of Signature



PCT

WORLD INDUSTRIAL PROPERTY ORGANISATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED IN PURSUANCE OF THE PATENT CO-OPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification⁷:
C23C 4/06, 4/10, 4/12

A1

(11) International Publication No:
WO 00/31313

(43) International publication date:
2nd June 2000 (02.06.00)

(21) International application No:
PCT/EP99/09140

(81) Designated States:

AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) International filing date:
25th November 1999 (25.11.99)

(30) Priority data:
198 54 512.6
25th November 1998 (25.11.98) DE
198 57 737.0
15th December 1998 (15.12.98) DE

Published
With international Search Report.

(71) Applicants (for all designated states except US)
JOMA CHEMICAL AS (NO/NO); N-7894
Limingen (NO)

(72) Inventor and inventor/applicant (only for US)

(75) LUGSCHEIDER, Erich (DE/DE);
Steppenbergallee 201, D-52074 Aachen (DE)

(74) Attorney:
HIEBSCH, Gerhard., F. et al, Hiebsch Peege
Behrmann, Heinrich-Weber-Platz 1,
D-78224 Singen (DE)

(54) Title: MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING A CORROSION- AND WEAR-RESISTANT LAYER BY THERMAL SPRAYING

(57) Abstract

A material for producing a corrosion- and wear-resistant layer on a substrate by thermal spraying has at least 20% by weight and preferably more than 30% by weight of magnetite (Fe₃O₄) and/or FeFe₂O₄). It preferably comprises pure magnetite or magnetite and at least one other metallic material or at least one intermetallic compound.



PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C23C 4/06, 4/10, 4/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/31313 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juni 2000 (02.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09140 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. November 1999 (25.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 54 512.6 25. November 1998 (25.11.98) DE 198 57 737.0 15. Dezember 1998 (15.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): JOMA CHEMICAL AS [NO/NO]; N-7894 Limingen (NO). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUGSCHEIDER, Erich [DE/DE]; Steppenbergallee 201, D-52074 Aachen (DE). (74) Anwälte: HIEBSCH, Gerhard, F. usw.; Hiebsch Peege Behrmann, Heinrich-Weber-Platz 1, D-78224 Singen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: MATERIAL FOR PRODUCING A CORROSION- AND WEAR-RESISTANT LAYER BY THERMAL SPRAYING (54) Bezeichnung: WERKSTOFF UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER KORROSIONS- UND VERSCHLEISSFESTEN SCHICHT DURCH THERMISCHES SPRITZEN (57) Abstract <p>The invention relates to a material for producing a corrosion- and wear-resistant layer on a substrate by thermal spraying. Said material consists of at least 20 wt.-% – preferably more than 30 wt.-% – magnetite (Fe₃O₄ and/or FeFe₂O₄). Preferably, the inventive material consists of pure magnetite or of magnetite and at least one other metallic material or at least one intermetallic compound.</p> (57) Zusammenfassung <p>Ein Werkstoff zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht auf einem Substrat durch thermisches Spritzen weist zumindest 20 Gew.-% – vorzugsweise mehr als 30 Gew.-% – Magnetit (Fe₃O₄ und/oder FeFe₂O₄) auf. Bevorzugt besteht er aus reinem Magnetit oder aus Magnetit und wenigstens einem weiteren metallischen Werkstoff bzw. wenigstens einer intermetallischen Verbindung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
	Estland						

BESCHREIBUNG

Werkstoff und Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht durch thermisches Spritzen

5

Die Erfindung betrifft einen Werkstoff und ein Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht auf einem Substrat durch thermisches Spritzen.

10

Korrosions- und Verschleißschuttschichten werden üblicherweise aus Pulvergemischen verschiedener Art auf zu schützende Oberflächen in der Fabrikation oder zum Unterhalt aufgebracht. Dazu werden in der Hauptsache thermische Spritzverfahren oder Aufdampfverfahren wie CVD (chemical vapor deposition) oder PVD (plasma vapor deposition) eingesetzt. Mit den CVD- und PVD-Verfahren können dünne Korrosions- und Verschleißschuttschichten auf Oxid- oder Hartstoffbasis, besonders in der Massenproduktion, aufgebracht werden. Zudem werden elektrochemische oder galvanische Verfahren eingesetzt.

20

Mittels des thermischen Spritzens werden in der Hauptsache Schichten einer Schichtdicke von mehr als 0,1 mm geschaffen. Bei den durch thermisches Spritzen hergestellten korrosions- und verschleißfesten Schichten handelt es sich zumeist um metallische oder oxidische Schichten, in die zur Verbesserung Hartstoffe eingelagert werden.

25

Eines der größten Probleme bei den thermischen Spritzverfahren ist das Herstellen von Schichten konstanter Eigenschaften und Qualität. Aus diesem Grunde konnten die thermischen Spritzverfahren an Substraten oder Teilen mit hohen Qualitätsansprüchen in der Serienproduktion nur begrenzt Anwendung finden.

30

Versuche mit Auswahl des Werkstoffes bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung oder seiner Form -- etwa zum einen des Drahtdurchmessers eines Fülldrahtes oder zum anderen der Korngrößenverteilung und der Korn-

35

form des Spritzpulvers -- führten zu keiner ausreichenden Qualitätssteigerung. Auch Änderungen an den Spritzanlagen verhalfen nicht zu einer besseren Qualität.

5 Es fanden Versuche statt, Verschleiß- und Korrosionsschutz durch thermisch aufgespritzte Schichten aus Eisenoxid bzw. Magnetit zu schaffen. Bei allen Versuchen dieser Art zeigte sich, dass die Qualität der jeweiligen Schicht in Hinblick auf den Schichtaufbau nur unter großem Aufwand einigermaßen gesichert zu werden vermochte.

10

In Kenntnis dieser Gegebenheiten hat sich der Erfinder das Ziel gesetzt, das Herstellen einer konstanten verschleiß- und korrosionsfesten Oberflächenbeschichtung auf Oxidbasis auf dem Wege des thermischen Spritzens zu verbessern.

15

Zur Lösung dieser Aufgabe führen die Lehren der unabhängigen Patentansprüche; die Unteransprüche geben günstige Weiterbildungen an. Zudem fallen in den Rahmen der Erfindung alle Kombinationen aus zumindest zwei der in der Beschreibung, der Zeichnung und/oder den Ansprüchen offenbarten Merkmale.

20

Erfindungsgemäß weist der Schichtwerkstoff zum Herstellen der korrosions- und verschleißfesten Schicht zumindest 20 Gew.-% -- vorzugsweise mehr als 30 Gew.-% -- Magnetiteisenstein (Fe_3O_4 , auch mit Zusätzen von Fe_2O_3) auf; es
25 kann sich um reines Magnetit (Fe_3O_4) handeln oder um einen Werkstoff aus Magnetit und wenigstens einem weiteren metallischen Werkstoff, gegebenenfalls auch um Magnetit und zumindest eine intermetallische Verbindung.

30

Zudem hat sich ein Werkstoff mit einem Zusatz aus Karbid/en oder Nitrid/en oder Silizid/en oder Borid/en oder Oxid/en als günstig erwiesen oder ein Werkstoff, dessen Zusätze Mischungen aus Metallen, intermetallischen Verbindungen, Karbiden, Nitriden, Siliziden, Boriden und/oder Oxiden sind.

35

Die Zusätze von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, zum Magneteisenstein können etwa Cr, CrNi oder ferritische Stähle sein.

Bei den Hartstoffen haben sich die Karbide, Nitride, Silizide, Boride und Oxide als Zusätze bewährt. Bei den Karbiden eignen sich die Karbidbildner wie Wolfram, Chrom Molybdän, Niob, Tantal, Titan, Vanadium od.dgl.. Der Zusatz der
5 Karbide sollte auf höchstens 30 Gew.-% -- vorzugsweise 20 Gew.-% -- begrenzt werden. Bei den Boriden und Nitriden als Zusätze in dieser Höhe werden Verbesserungen der Eigenschaften festgestellt. Oxidische Zusätze von Chromoxid (Cr_2O_3) in einer Größenordnung von 1 bis 40 Gew.-% -- vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% -- zeigen ebenfalls gute Resultate.

10

Um eine hohe Qualität zu erreichen, müssen die pulverförmigen Spritzwerkstoffe eine Korngröße von 0,05 bis 150 μm -- vorzugsweise 0,1 bis 120 μm -- besitzen. Bei den Gemischen von verschiedenen pulverförmigen Werkstoffen empfiehlt es sich, zur Vermeidung einer Entmischung und zur Verbesserung
15 des Fließverhaltens diese zu agglomerieren oder sprühzutrocknen.

Beim Einsatz drahtförmiger Spritzwerkstoffe mit hohem Magnetitanteil kann im Rahmen der Erfindung aus einem metallischen Mantel und Magnetitpulver ein Fülldraht hergestellt werden.

20

Zum Aufbringen der Verschleiß- und/oder Korrosionsschicht sind erfindungsgemäß alle thermischen Spritzverfahren wie das autogene Flammsspritzen, das Hochgeschwindigkeits-Flammsspritzen (HVOF Spritzen), das Plasmaspritzen unter Luft (APS), das Shroud-Plasmaspritzen (SPS), das Vakuum-
25 spritzen (LPPS), das Hochleistungs-Plasmaspritzen (HPPS), das autogene Drahtspritzen oder Lichtbogen-Drahtspritzen einsetzbar.

Die Online-Kontrolle und Steuerung erfolgt mit einer Kombination von verschiedenen Verfahren, die es erlauben, die Temperatur des Partikels bzw. den
30 Aufschmelzgrad, die Partikelgröße, die Geschwindigkeit, das Auftreffen desselben auf das Substrat sowie die Erwärmung der Schicht und des Substrats während des Spritzvorgangs zu messen. Die Messsignale werden dann dem Computer einer Steueranlage für die Spritzanlage zugeleitet und die Flammenparameter sowie die Leistung den Werten angepasst.

35

Vom Erfinder wurde also festgestellt, dass es möglich ist, eine den oben erwähnten Anforderungen gerecht werdende Beschichtung zu schaffen, wenn als Werkstoff ein Oxid auf Eisenbasis verwendet wird, dem man -- in Abhängigkeit von dem zu lösenden Korrosions- oder Verschleißproblem -- Metalle, Hartstoffe oder intermetallische Verbindungen zusetzt. Der Werkstoff muss nach einem bestimmten Herstellungsverfahren erzeugt werden; erfindungsgemäß wird ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulverkorn mit guten Fließeigenschaften vorgeschlagen sowie ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch mittels eines Agglomerationsverfahrens hergestelltes entmischungssicheres Pulverkorn.

Die Spritzanlage wird mit einem Online-Kontroll- bzw. Steuersystem zur Überwachung ausgerüstet, um Schichten mit einer hohen Qualität und gleichbleibenden Eigenschaften durch Aufspritzen herstellen zu können.

Dazu hat sich eine Online-Kontrolle und Steuerung mittels einer auf den Spritzstrahl gerichteten ITG-Kamera, einen LDA-Detektor mit LDA-Laser sowie einen HSP-Kopf als günstig erwiesen oder eine Online-Kontrolle mittels einer auf den Spritzstrahl gerichteten ITG-Kamera und einen HSP-Kopf eines Messkörpers.

Gemessen werden soll durch die Online-Kontrolle und Steuerung günstigerweise die Partikelgeschwindigkeit in der Spritzflamme, etwa durch ein Laser-Doppler-Anemometer anhand eines von einem Lasergerät ausgeschickten Strahles, der durch eine Sendeoptik in zwei Teilstrahlen zerlegt wird.

Nach einem anderen Merkmal der Erfindung wird durch die Online-Kontrolle und Steuerung die Partikeltemperatur in der Spritzflamme mittels eines Hochgeschwindigkeits-Pyrometers beobachtet. Dies erfolgt etwa mittels Infrarot-Thermographie.

Auch hat es sich als günstig erwiesen, durch die Online-Kontrolle und Steuerung die Gasmenge zu messen, etwa eine Plasmagasmenge.

Dank der Online-Kontrolle und Steuerung ist man auch in der Lage, eine gemessene Strom-Spannungscharakteristik auszuwerten oder eine der Spritzflamme zugeführte Pulvermenge zu messen.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnung; diese zeigt jeweils schematisch in

- 5 Fig. 1: ein Online-Steuer- und Kontroll-System für eine Plasmaanlage;
- Fig. 2: eine Anlage zur Infrarot-Thermographie (ITG) und zur Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie (HSP = High Speed Pyrometry) beim thermischen Spritzen;
- 10 Fig. 3: ein Schema zur Infrarot-Thermographie (ITG);
- Fig. 4, 5: jeweils eine Anlage zur Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie (HSP);
- 15 Fig. 6: eine Ausgestaltung eines Laser-Doppler-Anemometer (LDA);
- 20 Fig. 7: eine Skizze zur Partikelform-Messung im Fluge (PSI = Particle Shape Imaging);
- Fig. 8: eine Partikeltemperatur-Messung im Fluge (PTM = Particle Temperature Measurement);
- 25 Fig. 9: eine Skizze zur Messung von Partikeltemperatur und -geschwindigkeit.

30

Zum Aufbringen von Verschleiss- und/oder Korrosionsschichten sind alle thermischen Spritzverfahren -- wie das autogene Flammsspritzen, das Hochgeschwindigkeits-Flammsspritzen (HVOF), das Plasmaspritzen unter Luft (APS), das sog. Shroud-Plasmaspritzen (SPS), Plasmaspritzen im Vakuum (LPPS),
35 High-Power-Plasmaspritzen (HPPS), autogenes oder Lichtbogen-Drahtspritzen

-- einsetzbar. Die Online-Kontrolle und Steuerung erfolgt mittels einer Kombination aus verschiedenen Verfahren, die es erlauben, die Temperatur des Partikels bzw. den Aufschmelzgrad, die Partikelgröße, die Geschwindigkeit, den Aufprall desselben auf dem Substrat sowie die Erwärmung der Schicht und des Substrats während des Spritzvorgangs zu messen. Die Messsignale werden dann dem Computer des Steuerungsteils der thermischen Spritzanlage zugeleitet, um die Flammenparameter und die Leistung den gemessenen Werten anpassen zu können.

Ein in Fig. 1 dargestelltes Online-Steuer- und Kontrollsystem für die Flamme bzw. den Spritzstrahl 10 einer bei 12 angedeuteten Spritzpistole od.dgl. Spritzvorrichtung 12 mit deren Brennerdüse 14 vorgeordneter Pulverzuführung 16 -- weist über den Spritzstrahl 10 eine ITG-Kamera 18 -- also eine Infrarot-Thermographie-Kamera -- sowie ein Laser-Doppler-Anemometer (LDA - Detektor) 20 für einen unterhalb des Spritzstrahls 10 erkennbaren LDA-Laser 22 auf; neben diesem ist ein HSP-Kopf 24 -- HSP = high speed pyrometry -- zu erkennen, der mit einem spulenähnlichen Messkörper 26 verbunden ist.

Zum Messen von Substrattemperatur T_s und Beschichtungstemperatur T_c mittels der Infrarot-Thermographie liegt nach Fig. 3 ein -- mit einer Beschichtung 32 zu versehenes -- Substrat 30 im Aufnahmebereich einer ITG-Kamera 18. Von dieser geht ein Glasfaserkabel 36 aus, das zu einer bei 42 angedeuteten Video-PC-Karte -- 500 KHz -- führt. An diese ist ein Rechner 46 mit Monitor 48 angeschlossen, dem hier ein Temperaturaufnahmegerät 50 zugeordnet ist.

In Fig. 4 ist zum Messen der Kühlrate bzw. der Beschichtungstemperatur T_c mittels Hochgeschwindigkeits-Pyrometrie (HSP) der Beschichtung 32 des Substrates 30 der HSP-Kopf 24 zugeschaltet, der über einen AD-Konverter 52 an einen -- Speicherelement 44 und Monitor 48 aufweisenden -- Rechner 46 angeschlossen ist. Ein Hochgeschwindigkeitspyrometer mit HSP-Kopf 24, AD-Konverter 52 sowie mit einem Rechner 46, der ein Benutzermenue 54, ein Kontrollmenue 56 und Graphiksoftware 58 enthält, kann man Fig. 5 entnehmen.

Mit dem Verfahren der sog. Laser-Doppler-Anemometrie (LDA) kann bei geringem Zeit- und Arbeitsaufwand eine Optimierung der Spritzparameter erreicht werden. Bei der bevorzugten Zweistrahltechnik wird der Strahl 60 eines bei 62 angedeuteten Argon-Ionenlasers ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$, $P = 150 \text{ mW}$) durch eine Sendeoptik 64 in zwei Teilstrahlen 60_a , 60_b gleicher Intensität zerlegt. Beide Teilstrahlen 60_a , 60_b werden in ein ortsfestes Meßvolumen 66 fokussiert. Sie schneiden sich dort unter einem definierten Winkel so, dass ein streifenförmig intensitätsmoduliertes Interferenzmuster entsteht. Ein Partikel des Spritzstrahls 10, das dieses Streifenmuster durchfliegt, erzeugt ein zeitlich periodisch veränderliches Streulichtsignal 68 für eine Empfangsoptik mit Photodetektor 70. Die Modulationsfrequenz des Streulichtsignals 68 ist proportional zur Geschwindigkeitskomponente des Teilchens senkrecht zum Interferenzstreifensystem. Die Häufigkeit der LDA-Streulichtsignale ist ein Maß für die lokale Dichte der Partikel im Plasmaspritzstrahl 10. Durch Abscannen des Strahls ist eine orts aufgelöste Messung relevanter Partikelparameter möglich. Hieraus können Ergebnisse wie Geschwindigkeitsverteilung, Trajektorien und Verweilzeiten der Partikel gewonnen werden.

Da eine individuelle Bestimmung von Größe und Form eines Spritzpartikels mit LDA nicht durchführbar ist, wird gemäß Fig. 7 das Particle-Shape-Imaging (PSI) eingesetzt, ein bildgebendes Verfahren zur orts aufgelösten Bestimmung von Größe und Form einzelner Pulverpartikel in Plasmaspritzstrahlen 10. Das Messprinzip beruht auf einer telemikroskopischen Abbildung der Schatten der Partikel, die Messmethode weist als Vorteile eine hohe Lichtstärke im Vergleich zu Streulichtverfahren und gleichzeitig eine Reduktion auf die gewünschte Bildinformation auf. Ähnlich wie bei der Laser-Doppler-Anemometrie wird der Strahl 60 eines Nd-YAG Dauerstrichlasers 60_a ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $P = 100 \text{ mW}$) an einem Strahlteiler 72 mit Spiegeln 74 in zwei gleichintensive Teilstrahlen 60_a , 60_b aufgespalten, die mittels der Spiegel 74 in der Gegenstandsebene E des Fernmikroskopieobjektivs eines Fernmikroskops 76 gekreuzt werden. Dessen Verwendung erlaubt die Einhaltung eines Sicherheitsabstands von 600 mm zum Messobjekt. Bei einem Abbildungsmaßstab 1 : 10 wird noch eine optische Auflösung von $2,7 \text{ } \mu\text{m}$ erreicht. Das Bildaufnahmesystem besteht aus einer CCD-Kamera 78 mit einem vorgeschalteten Micro-Channel-Plate (MCP)-Bildverstärker einer minimalen Belichtungszeit von 5 ns.

Die geometrische Abmessung des 512 x 512 Pixel CCD-Chips und der Tiefenschärfebereich des Objektivs ergeben ein Messvolumen von $410 \times 410 \times 940 \mu\text{m}^3$.

- 5 Für den Fall, dass sich ein Partikel im Messvolumen exakt in der Gegenstandsebene E befindet, werden von beiden Strahlen 64, 64_a Teilschatten generiert, die sich bei der Abbildung auf den CCD-Chip vollständig decken und damit einen Volschatten bilden. Proportional zum Abstand der Partikel von der Gegenstandsebene E wandern die Teilschatten in der Bildebene auseinander und der Volschattenbereich nimmt ab. Mit diesem Effekt kann die Lage
10 eines Teilchens relativ zur Gegenstandsebene E bestimmt werden. Fläche und Kontur des Schattenbildes geben Aufschluss über Größe und Form des Teilchens. Das ebenfalls abgebildete LDA-Interferenzstreifenmuster liefert dabei den Größenmaßstab. Mit der minimalen Belichtungszeit der MCP-CCD-Kamera von 5 ns ergibt sich ein Wert von 500m/s als maximale Partikelgeschwindigkeit, bei der die Bewegungsunschärfe das optische Auflösungsvermögen nicht übersteigt.

- Beim Verfahren der sog. In-flight-Partikeldiagnose -- wozu auf Fig. 8 verwiesen sei -- kann man unabhängig vom Spritzverfahren je Sekunde bis zu 200
20 einzelne Partikel in jedem Punkt eines Spritzstrahls simultan auf ihre Oberflächentemperatur, Geschwindigkeit und Größe hin vermessen. Eine nicht widergegebene Verfahreinheit ermöglicht zusätzlich das Abrastern einer Ebene senkrecht zum Spritzstrahl 10, so dass die Verteilung der Partikel im
25 Spritzstrahl 10 genau ermittelt werden kann. Die Temperaturbestimmung erfolgt mittels Zweiwellenlängenpyrometrie bei $995 \pm 25 \mu\text{m}$ und $787 \pm 25 \mu\text{m}$. Die Partikel werden dabei als graue Strahler behandelt, so dass die Kenntnis des exakten Emissionsgrads für die Temperaturmessung nicht notwendig ist. Das System umfasst das Abbilden einer Zweischlitzmaske 80 mit
30 $25 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ -- an einem Messkopf 82 -- in einem Brennpunkt in etwa 90 mm Abstand mit hoher Tiefenschärfe. So entsteht ein Messvolumen, das entsprechend der graphischen Darstellung über Fig. 10 durch zwei sichtbare und einen dazwischenliegenden Schattenbereich charakterisiert wird. Das Messvolumen beträgt etwa $170 \times 250 \times 2000 \mu\text{m}^3$. Die Eigenstrahlung einzelner
35 Partikel, die dieses Messvolumen durchfliegen, wird über zwei IR-Detektoren

mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen aufgenommen. Durch die zwei Teilmessvolumina entstehen zwei Temperaturspitzen in Folge. Der zeitliche Abstand der beiden Peaks ist ein Maß für die Geschwindigkeit des Partikels. Das Prinzip entspricht dem der Lichtschranke.

5

Diese Vorgehensweise ermöglicht die Bestimmung von Partikeloberflächentemperaturen zwischen 1.350°C und 4000°C. Die messbare Partikelgröße hängt im wesentlichen von der Temperatur der Partikel ab. Sie ist nach unten auf etwa 10 µm sowie nach oben auf etwa 300 µm begrenzt und wird durch die vom Partikel abgestrahlte absolute Energie bestimmt, die proportional zum Quadrat des Durchmessers ist. Der messbare Geschwindigkeitsbereich beträgt 30m/s - 1500 m/s.

10

Die Darstellung der Fig. 9 schließt an jene in Fig. 1 an und verdeutlicht das Messen der Partikeltemperatur und der Geschwindigkeit mittels eines HSP-Kopfes 24.

15

Die Vorgehensweise wird durch einige Anwendungsbeispiele weitergehend erörtert:

20

BEISPIEL 1

Eine Gussform für Aluminiumguss soll mit einer Schicht versehen werden, durch die ein Anbacken und Haften in der Form vermieden wird.

25

Für die Versuche wurde eine 0,2 bis 0,5 mm dicke Beschichtung einer Werkstoffzusammensetzung von

30

95,5 Gew.-%	Magnetit (Fe ₃ O ₄)
4,5 Gew.-%	Eisenoxid (Fe ₂ O ₃)

ausgewählt; diese soll bei Aluminium und dessen Legierungen das Haften und Anbacken verhindern. Weitere Eigenschaften des Spritzpulvers waren

35

Korngröße	>	5 µm
	<	45 µm

bei einer Korngröße des Ausgangsmaterials $> 1,5 \mu\text{m}$.

Der Kornaufbau der runden Körner wurde durch Agglomeration mittels
5 Sprühtrocknens hergestellt.

Das Auftragen erfolgte durch Plasmaspritzen unter Luft (APS) mit einer Leistung von 60 KW und Argon/Wasserstoff-Plasma, welches mit einer Online-
Steuereinheit nach Fig. 1 versehen war; die Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur werden dort während des Fluges gemessen, um den Plasmaspritzstrahl so zu steuern, dass der notwendige Aufschmelzgrad des Partikels erreicht wird.

Die zu beschichtende Formfläche wurde mit CO_2 zwangsgekühlt mit dem Ziel,
15 die Oxidation beim Partikelaufrall so gering wie möglich zu halten.

Die so durch thermisches Spritzen hergestellte Schicht wurde anschließend geschliffen und in einer Aluminiumgießerei getestet. Dabei wurde festgestellt, dass ein Anbacken und Haften an der Form unterbunden ist sowie das auf-
20 wendige Besprühen der Form mit einem Formtrennmittel unterbleiben kann.

Beispiel 2

Auf die Transportrolle einer Papierherstellungsmaschine soll eine etwa
25 zwischen 1,0 bis 2,0 mm dicke Schutzschicht gegen Verschleiss und Korrosion in wässrigen Lösungen aufgebracht werden. Diese Schutzschicht muss wegen des Arbeitens in wässriger Lösung eine hohe Dichte (mind. 99 % der theoretischen Dichte) aufweisen. Als Spritzwerkstoff wurde ein Fülldraht folgender Zusammensetzung eingesetzt:

30

Füllung:	Magnetit (Fe_3O_4)
Mantel:	NiCr 80/20 mit etwa 30 Gew.-% des Fülldrahtes.

35 Die Korngröße des Ausgangswerkstoffes für die Füllung betrug $> 1,0 \mu\text{m}$.

Zum Aufspritzen der Schutzschicht wurde eine mit einem Online-Steuer- und Kontroll-System ausgerüstete Lichtbogenspritzanlage zum Verarbeiten von Fülldraht eingesetzt, als Steuersystem eine Kombination der zwei in Fig. 1 und 3 dargestellten Systeme. Die Zwangskühlung erfolge mit CO₂ und Luft.

5

Nach dem Beschichten wurde die 200 cm lange Rolle auf eine Oberflächen-
güte von Ra 0,4 µm geschliffen. Bei der Kontrolle der Oberfläche mit einer
Binokularlupe einer Vergrößerung von $x = 20$ konnten keine Fehler in der
Schicht festgestellt werden.

10

Nach einem Testlauf von sechs Monaten wurde die in der Papiermaschine
eingesetzte Transportrolle zusammen mit einer verchromten Rolle ausgebaut,
und die Oberflächen wurden untersucht. Bei dieser Untersuchung wurde
festgestellt, dass an der für den Test durch Plasmaspritzen beschichteten
15 Transportrolle keine Fehler oder Angriffe durch Korrosion oder Verschleiss
gefunden werden konnten. Die verchromte Vergleichsrolle zeigte den für diese
Laufzeit bekannten Angriff.

Beispiel 3

20

Für die Kolbenringe von Verbrennungsmotoren werden bei der Entwicklung
ständig Verbesserungen in den Beschichtungen verlangt. Nach mehreren
Überlegungen sollten nun Versuche mit einer reinen Magnetit-Beschichtung
durchgeführt werden. Das Problem einer solchen Beschichtung aus reinem
25 Magnetit (Fe₃O₄) besteht in der unerwünschten Möglichkeit, dass das Magnetit
beim Spritzvorgang zu Fe₂O₃ aufoxidiert werden könnte, was zu einem Verlust
der angestrebten guten Eigenschaften führen würde.

Als Spritzwerkstoff wurde reines Magnetit verwendet. Die Korngröße des
30 Spritzpulvers war:

< 37 μm
> 5 μm ,

5 die Korngröße des Ausgangsmaterial

< 0,5 μm .

10 Das Spritzpulver runder Kornform wurde durch Agglomeration beim Sprüh-
trocknen hergestellt.

Zum Aufbringen der Beschichtung wurde eine mit einem Gas-Shroud und
einer Online-Steuereinheit ausgestattete Plasma-Anlage für das Plasmaspritzen
unter Luft (APS) mit einer Leistung von 80 KW eingesetzt. Die konstant zu
15 haltenden Parameter zur Steuerung der Plasmaanlage waren:

- Partikelgeschwindigkeit;
- Partikeltemperatur;
- Substrattemperatur;
- 20 • Aufschmelzen des Partikels.

Als Zwangskühlung für das Substrat und die Schicht während des Spritzvorgangs
wurde CO_2 verwendet. Der zum Schutz gegen die Oxidation angewendete
Shroud wurde mit Reinstargon betrieben.

25 Die nach diesem Verfahren mit reinem Magnetit beschichteten Kolbenringe
zeigten bei der Kontrolle eine hohe Qualität und wiesen beim Dauerlauftest in
Motoren gute Resultate auf.

30 **Beispiel 4**

Eine Taucheinrichtung für ein bei 500°C arbeitendes Salzbad zum Wärmebe-
handeln von kleineren Teilen weist nach ungefähr einer Woche Betriebszeit
eine hohe Korrosion auf.

35 Es sollte nun versucht werden, durch das Auftragen einer Magnetit/Karbid-
Schutzschicht den Verschleiss und die Korrosion zu vermeiden. Als Werkstoff
wurde ein Gemisch eingesetzt aus:

75 Gew.-% Magnetit,
25 Gew.-% Chromkarbid.

5 Das thermische Spritzverfahren zum Aufbringen der Schicht einer Dicke von 80 µm war ein Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF), bei welchem die Steuerung online erfolgte. Nach dem Aufspritzen wurde die Schicht poliert.

Die Standzeit der so aufgetragenen Schicht betrug unter den gleichen Kondi-
10 tionen zwei Wochen.

Beispiel 5

Ein Hydraulikzylinder für den untertägigen Bergbau einer Länge von 1000
15 mm und eines Durchmessers von 200 mm sollte mit einer Schutzschicht gegen Korrosion und Verschleiß versehen werden. Bislang war als Schutzschicht eine galvanisch aufgetragene Hartchromschicht verwendet worden, die allerdings durch Auftreten von Haarrissen in der Schicht eine Standzeit von höchstens zwei Monaten aufwies.

20

Nun wurde eine Schutzschicht der Zusammensetzung

70 Gew.-% Fe_3O_4 (Magnetit),
25 30 Gew.-% Cr_2O_3 (Chromoxid)

gewählt, wobei die Korngröße des agglomerierten Spritzwerkstoffes

> 5 µm,
30 < 37 µm

betrug.

Zum Aufbringen der Schutzschicht einer Schichtdicke zwischen 1,0 bis 1,5
mm wurde eine HPPS (High Power Plasma)-Anlage mit einer Leistung von 200
35 KW verwendet, die zum Einhalten der genauen Spritzparameter bzw. der Vermeidung von Oxidation mit einer Online-Steuerung versehen war.

Die so hergestellte Schutzschicht wurde nach einer Zeit von zwei Monaten kontrolliert, und es wurde festgestellt, dass die Oberfläche der Schicht keine Angriffe durch Korrosion oder Verschleiss aufwies. Die Lebensdauer der Schicht betrug neun Monate.

5

Beispiel 6

Der Kolben einer Vakuumpumpe mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 500 mm sollte mit einer Verschleiß- und Korrosionsschutzschicht versehen werden. Als Werkstoff wurde ein agglomeriertes Spritzpulver mit der Zusammensetzung:

10

80 Gew.-% Fe_3O_4
20 Gew.-% Ni_3Al

15

und einer

Korngröße

20

> 5 μm
< 45 μm

verwendet.

25 Zum Beschichten wurde eine LPPS-Anlage mit einer Leistung von 40 KW eingesetzt, die mit einer Online-Steuerung versehen war.

Beim späteren Einsatz zeigte die so hergestellte Beschichtung sehr gute Resultate im Vergleich zu üblichen normalen Kolben.

PATENTANSPRÜCHE

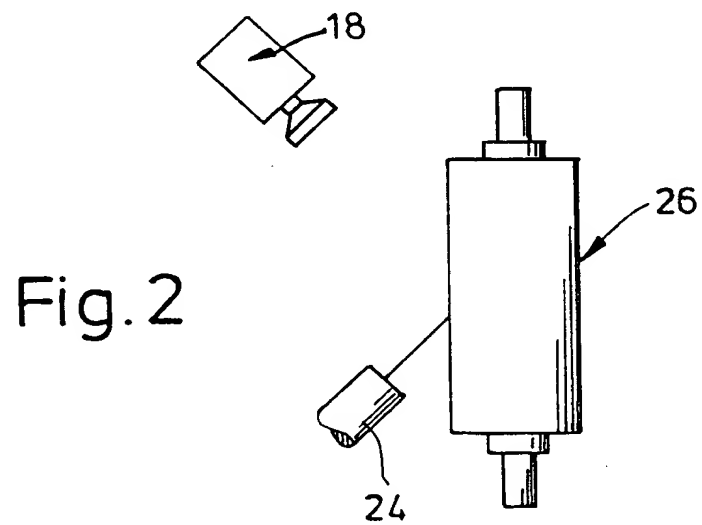
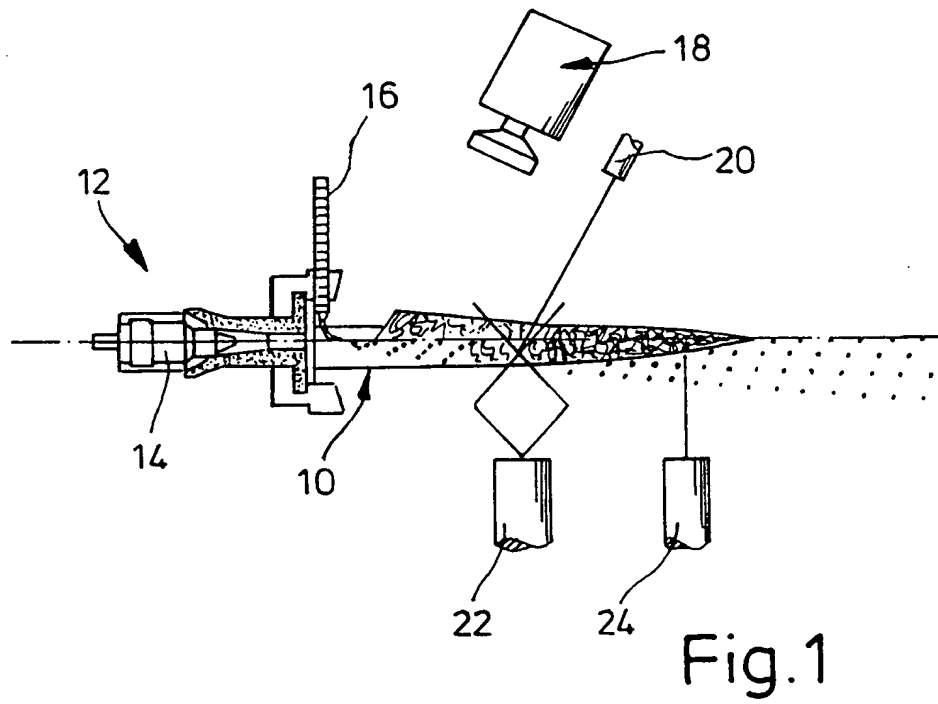
1. Werkstoff zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten
5 Schicht auf einem Substrat durch thermisches Spritzen, der zumin-
dest 20 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, Magneteisenstein
(Fe_3O_4 und/oder FeFe_2O_4) aufweist.
2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er aus rei-
10 nem Magnetit besteht.
3. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er aus
Magnetit und wenigstens einem weiteren metallischen Werkstoff be-
steht.
- 15 4. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er aus
Magnetit und wenigstens einer intermetallischen Verbindung besteht.
- 20 5. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Zusatz aus
Karbid/en oder Nitrid/en oder Silizid/en oder Borid/en oder Oxid/en.
- 25 6. Werkstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch den Zusatz einer
Mischung aus Metallen, intermetallischen Verbindungen, Karbiden,
Nitriden, Siliziden, Boriden und/oder Oxiden.
- 30 7. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 3, gekennzeichnet durch Magnetit
und einen Zusatz von bis zu 50 Gew.%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.%
Cr, CrNi, oder einen ferritischen Stahl.
- 35 8. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass er
aus Magnetit und Karbiden von W, Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, V besteht.
9. Werkstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass er aus
Magnetit mit einem Zusatz von bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise bis zu
20 Gew.%, Wolfram- und/oder Chromkarbiden besteht.

10. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 5 gekennzeichnet durch eine Mischung von Magnetit und Chromoxid.
- 5 11. Werkstoff nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch einen Anteil des Chromoxids zwischen 1 und 40 Gew.% vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.% liegt.
- 10 12. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 1,12, gekennzeichnet durch eine Korngrösse des pulverförmigen Spritzwerkstoffs von 0,05 bis 150 μm , vorzugsweise 0,1 bis 120 μm .
- 15 13. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12 gekennzeichnet durch einen Fülldraht als drahtförmigen Spritzwerkstoff, dessen Füllung aus Magnetit und dessen Mantel aus einer Legierung besteht.
14. 14. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch durch Sprühtrocknen hergestelltes Pulverkorn mit guten Fließeigenschaften.
- 20 15. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch ein aus dem pulverförmigen Werkstoffgemisch mittels eines Agglomerationsverfahren hergestelltes entmischungssicheres Pulverkorn.
- 25 16. Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht auf einem Substrat durch thermisches Spritzen, unter Verwendung eines Werkstoffes auf Eisenoxidbasis nach wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der Schicht aus dem Werkstoff durch ein Online-Kontroll- und Steuersystem überwacht wird.
- 30 17. Verfahren nach Anspruch 16, gekennzeichnet durch ein online gesteuertes Flammsspritzverfahren, insbesondere ein Hochgeschwindigkeits-Flammsspritzverfahren, als Beschichtungsverfahren.

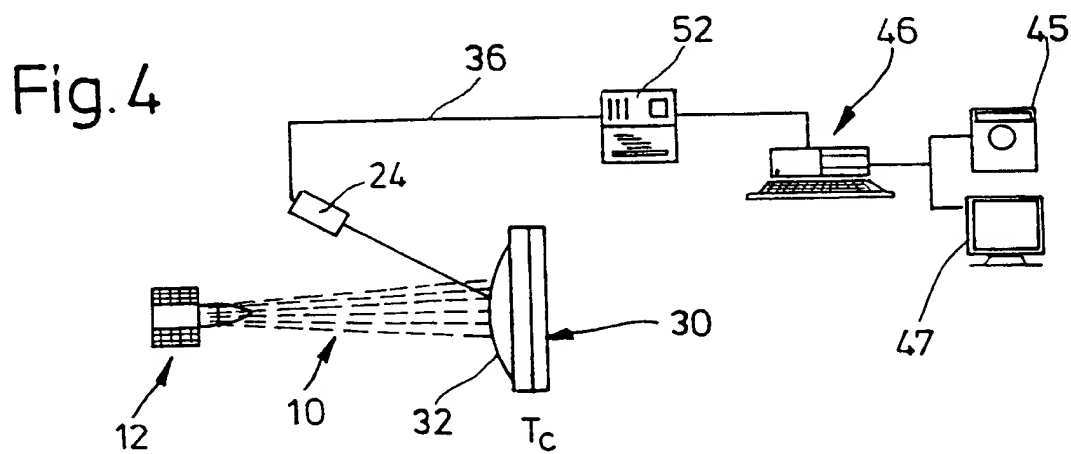
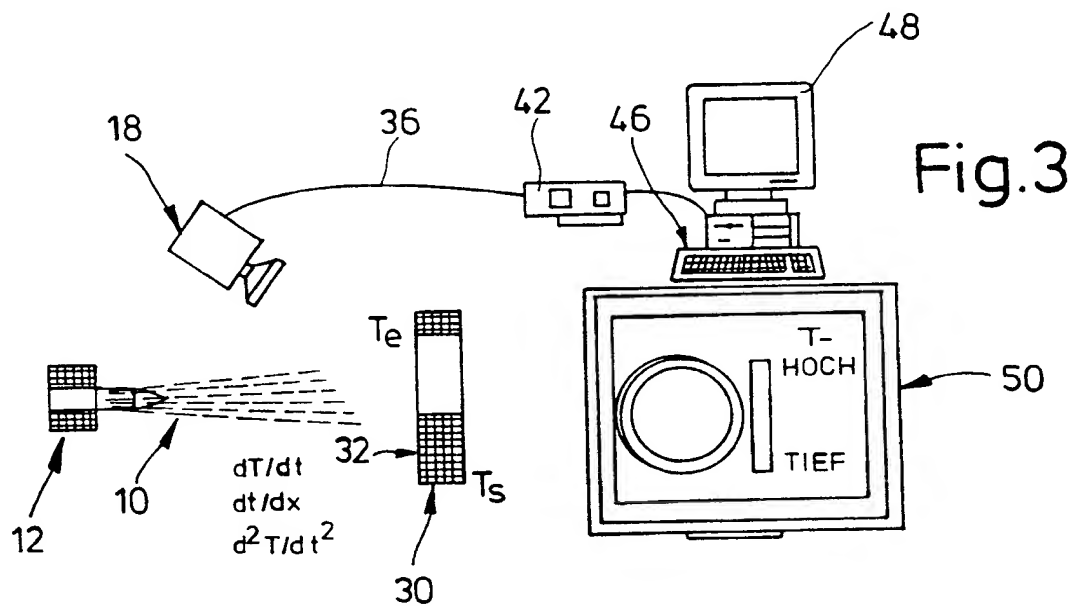
18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, gekennzeichnet durch ein online gesteuertes Plasmaspritzverfahren, insbesondere durch Plasmaspritzen in der Luft oder im Vakuum, ein Hochleistungs-Plasmaspritzverfahren (HPPS), ein Shroud-Plasmaspritzverfahren (SPS), als Beschichtungsverfahren.
19. Verfahren nach Anspruch 16, gekennzeichnet durch ein online gesteuertes Drahtflammspritzverfahren oder ein online gesteuertes Lichtbogendrahtspritzverfahren als Beschichtungsverfahren.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung mittels einer auf den Spritzstrahl (10) gerichteten ITG-Kamera (18), einen LDA-Detektor (20) mit LDA-Laser (22) sowie einen HSP-Kopf (24) (Fig. 1).
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung durch das Messen der Partikelgeschwindigkeit in der Spritzflamme.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19 oder 21, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung mittels des Messens der Partikelgeschwindigkeit in der Spritzflamme durch ein Laser-Doppler-Anemometer anhand eines von einem Lasergerät (62) ausgeschickten Strahles (60), der durch eine Sendeoptik (64) in zwei Teilstrahlen (60_a, 60_b) zerlegt wird (Fig. 6).
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung durch das Messen der Partikeltemperatur in der Spritzflamme mittels eines Hochgeschwindigkeits-Pyrometers.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19 oder 23, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der die Partikeltemperatur in der Spritzflamme mittels Infrarot-Thermographie gemessen wird (Fig. 3).

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der die gemessene Gasmenge analysiert wird.
- 5 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19 oder 25, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der eine gemessene Plasmagasmenge analysiert wird.
- 10 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der eine gemessene Strom-Spannungscharakteristik ausgewertet wird.
- 15 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, gekennzeichnet durch eine Online-Kontrolle und Steuerung, bei der eine der Spritzflamme zugeführte Pulvermenge gemessen wird.
- 20 29. Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht nach einem der Ansprüche 17 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungsverfahren ein Online-gesteuertes Plasmaspritzverfahren, das als Plasmagas Luft verwendet, angewendet wird.
- 25 30. Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und verschleißfesten Schicht nach einem der Ansprüche 17 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungsverfahren ein Online-gesteuertes, wasserstabilisiertes Plasmaspritzverfahren angewendet wird.











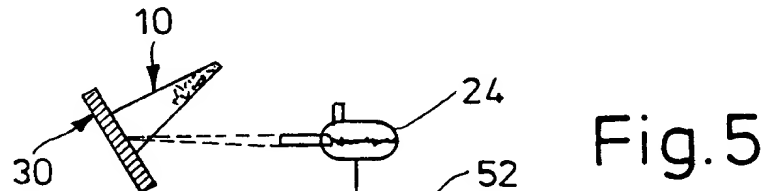


Fig. 5

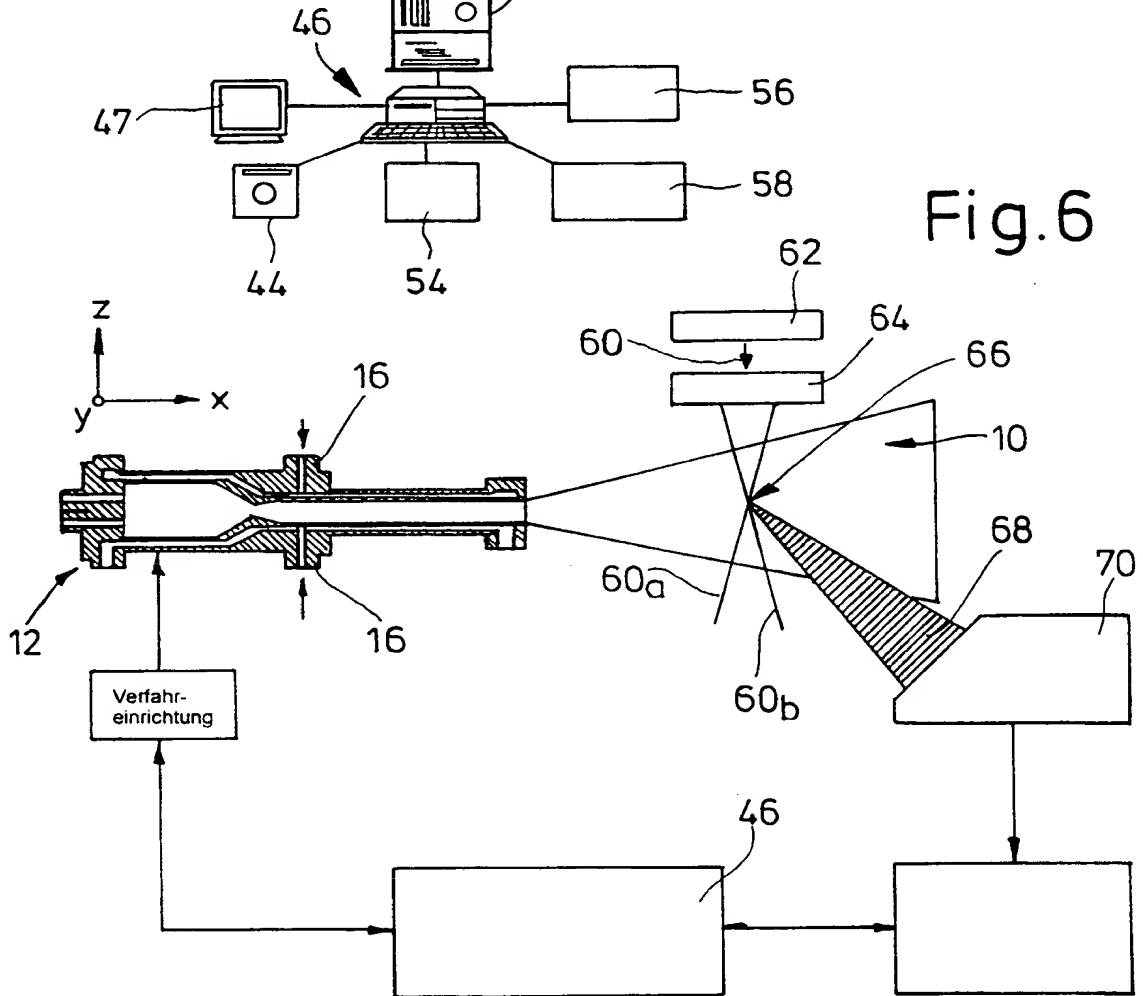


Fig. 6

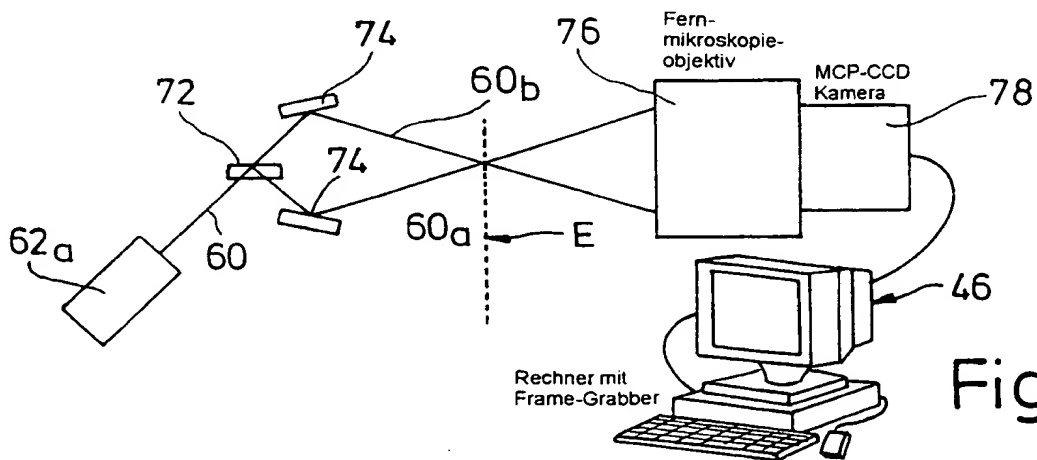


Fig. 7



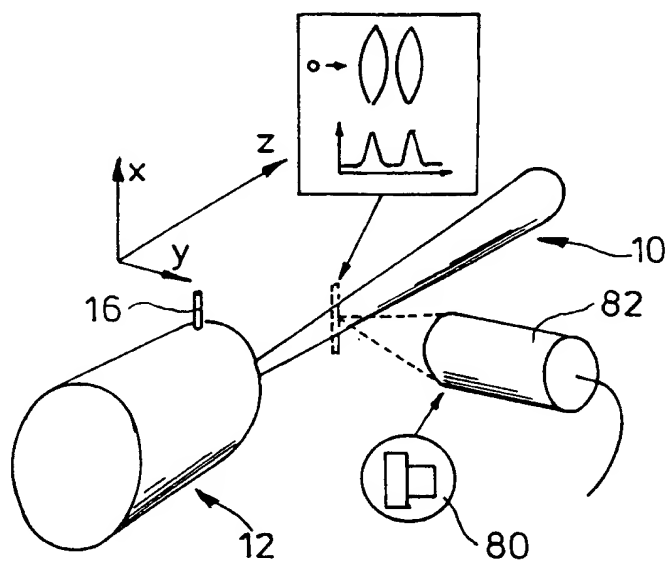


Fig. 8

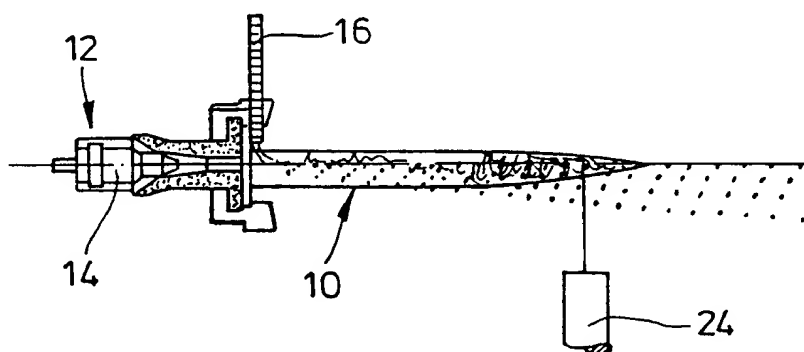


Fig. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/09140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C4/06 C23C4/10 C23C4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 30 48 691 A (NIPPON KOKAN) 24 September 1981 (1981-09-24) page 3, line 17 - line 21; claims 1-7 page 11, line 1	1-7, 10-12
X	EP 0 443 730 A (TOKAI CRBON) 28 August 1991 (1991-08-28) page 1, line 1 - line 5; claims 1-8	1, 12, 15
X	DE 23 35 995 A (NIPPON PISTON RING) 28 March 1974 (1974-03-28) page 1 -page 10	1-12
X	DE 22 58 405 A (NIPPON PISTON RING) 7 June 1973 (1973-06-07) claims 1-4	1, 2
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2000

Date of mailing of the international search report

16/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/09140

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 707 691 A (WILLIAM MAXWELL WHEILDON) 3 May 1955 (1955-05-03) column 4, line 16 - line 36 column 5, line 1 - line 21; claim 1	1,5,6,10
X	DE 22 06 220 A (HORST JOHANNES) 23 August 1973 (1973-08-23) claims 1-8	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31 January 1997 (1997-01-31) & JP 08 225911 A (TOCALO CO LTD;SHINKO METAL PROD KK), 3 September 1996 (1996-09-03) abstract	1,12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 617 (E-1634), 24 November 1994 (1994-11-24) & JP 06 236793 A (EBARA CORP), 23 August 1994 (1994-08-23) abstract	1-3
X	DE 34 35 748 A (SIEMENS) 10 April 1986 (1986-04-10) claims 1-14; figures 1-10	16-30
X	EP 0 837 305 A (SULZER-METCO) 22 April 1998 (1998-04-22) claims 1-33; figures 1-4	16-18,24
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28 February 1997 (1997-02-28) & JP 08 269672 A (TOSHIBA CORP), 15 October 1996 (1996-10-15) abstract	16-18
X	US 5 180 921 A (CHRISTIAN MOREAU) 19 January 1993 (1993-01-19) claims 1-14; figures 1-4	16-30
X	DE 195 45 005 A (ABB PATENT) 5 June 1997 (1997-06-05) claims 1-17; figures 1-8	16-30
X	US 5 047 612 A (SUDHIR D. SAVKAR) 10 September 1991 (1991-09-10) claims 1-30; figures 1-6	16-18, 23,24
X,P	EP 0 955 389 A (LINDE) 3 May 1999 (1999-05-03) claims 1-10	16-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09140

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3048691	A	24-09-1981	JP 1245218 C	25-12-1984
			JP 56091912 A	25-07-1981
			JP 59013924 B	02-04-1984
			CA 1147615 A	07-06-1983
			FR 2472423 A	03-07-1981
			GB 2069904 A,B	03-09-1981
			IT 1143903 B	29-10-1986
			US 4393677 A	19-07-1983
EP 443730	A	28-08-1991	JP 3229888 A	11-10-1991
			US 5143746 A	01-09-1992
DE 2335995	A	28-03-1974	JP 48063143 A	03-09-1973
			FR 2198591 A	29-03-1974
			GB 1389812 A	09-04-1975
			IT 989866 B	10-06-1975
			US 3922444 A	25-11-1975
DE 2258405	A	07-06-1973	JP 803368 C	10-02-1976
			JP 48063112 A	03-09-1973
			JP 50017423 B	20-06-1975
			FR 2164286 A	27-07-1973
			GB 1361918 A	30-07-1974
			IT 973830 B	10-06-1974
			US 3900200 A	19-08-1975
US 2707691	A	03-05-1955	BE 547937 A	
			FR 1086520 A	
			GB 745257 A	
DE 2206220	A	23-08-1973	NONE	
JP 08225911	A	03-09-1996	NONE	
JP 06236793	A	23-08-1994	NONE	
DE 3435748	A	10-04-1986	NONE	
EP 837305	A	22-04-1998	CA 2218604 A	21-04-1998
			JP 10134993 A	22-05-1998
			US 5912471 A	15-06-1999
JP 08269672	A	15-10-1996	NONE	
US 5180921	A	19-01-1993	NONE	
DE 19545005	A	05-06-1997	NONE	
US 5047612	A	10-09-1991	NONE	
EP 955389	A	10-11-1999	DE 19820195 A	11-11-1999



1

2

3

4

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

PCT/EP 99/09140

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C4/06 C23C4/10 C23C4/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 30 48 691 A (NIPPON KOKAN) 24. September 1981 (1981-09-24) Seite 3, Zeile 17 - Zeile 21; Ansprüche 1-7 Seite 11, Zeile 1	1-7, 10-12
X	EP 0 443 730 A (TOKAI CRBON) 28. August 1991 (1991-08-28) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 5; Ansprüche 1-8	1, 12, 15
X	DE 23 35 995 A (NIPPON PISTON RING) 28. März 1974 (1974-03-28) Seite 1 - Seite 10	1-12
X	DE 22 58 405 A (NIPPON PISTON RING) 7. Juni 1973 (1973-06-07) Ansprüche 1-4	1, 2
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. März 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

16/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 707 691 A (WILIAM MAXWELL WHEILDON) 3. Mai 1955 (1955-05-03) Spalte 4, Zeile 16 - Zeile 36 Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 21; Anspruch 1	1, 5, 6, 10
X	DE 22 06 220 A (HORST JOHANNES) 23. August 1973 (1973-08-23) Ansprüche 1-8	1, 2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 01, 31. Januar 1997 (1997-01-31) & JP 08 225911 A (TOCALO CO LTD; SHINKO METAL PROD KK), 3. September 1996 (1996-09-03) Zusammenfassung	1, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 617 (E-1634), 24. November 1994 (1994-11-24) & JP 06 236793 A (EBARA CORP), 23. August 1994 (1994-08-23) Zusammenfassung	1-3
X	DE 34 35 748 A (SIEMENS) 10. April 1986 (1986-04-10) Ansprüche 1-14; Abbildungen 1-10	16-30
X	EP 0 837 305 A (SULZER-METCO) 22. April 1998 (1998-04-22) Ansprüche 1-33; Abbildungen 1-4	16-18, 24
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 02, 28. Februar 1997 (1997-02-28) & JP 08 269672 A (TOSHIBA CORP), 15. Oktober 1996 (1996-10-15) Zusammenfassung	16-18
X	US 5 180 921 A (CHRISTIAN MOREAU) 19. Januar 1993 (1993-01-19) Ansprüche 1-14; Abbildungen 1-4	16-30
X	DE 195 45 005 A (ABB PATENT) 5. Juni 1997 (1997-06-05) Ansprüche 1-17; Abbildungen 1-8	16-30
X	US 5 047 612 A (SUDHIR D. SAVKAR) 10. September 1991 (1991-09-10) Ansprüche 1-30; Abbildungen 1-6	16-18, 23, 24
X, P	EP 0 955 389 A (LINDE) 3. Mai 1999 (1999-05-03) Ansprüche 1-10	16-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09140

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3048691 A	24-09-1981	JP 1245218 C	25-12-1984
		JP 56091912 A	25-07-1981
		JP 59013924 B	02-04-1984
		CA 1147615 A	07-06-1983
		FR 2472423 A	03-07-1981
		GB 2069904 A, B	03-09-1981
		IT 1143903 B	29-10-1986
		US 4393677 A	19-07-1983
EP 443730 A	28-08-1991	JP 3229888 A	11-10-1991
		US 5143746 A	01-09-1992
DE 2335995 A	28-03-1974	JP 48063143 A	03-09-1973
		FR 2198591 A	29-03-1974
		GB 1389812 A	09-04-1975
		IT 989866 B	10-06-1975
		US 3922444 A	25-11-1975
DE 2258405 A	07-06-1973	JP 803368 C	10-02-1976
		JP 48063112 A	03-09-1973
		JP 50017423 B	20-06-1975
		FR 2164286 A	27-07-1973
		GB 1361918 A	30-07-1974
		IT 973830 B	10-06-1974
		US 3900200 A	19-08-1975
US 2707691 A	03-05-1955	BE 547937 A	
		FR 1086520 A	
		GB 745257 A	
DE 2206220 A	23-08-1973	KEINE	
JP 08225911 A	03-09-1996	KEINE	
JP 06236793 A	23-08-1994	KEINE	
DE 3435748 A	10-04-1986	KEINE	
EP 837305 A	22-04-1998	CA 2218604 A	21-04-1998
		JP 10134993 A	22-05-1998
		US 5912471 A	15-06-1999
JP 08269672 A	15-10-1996	KEINE	
US 5180921 A	19-01-1993	KEINE	
DE 19545005 A	05-06-1997	KEINE	
US 5047612 A	10-09-1991	KEINE	
EP 955389 A	10-11-1999	DE 19820195 A	11-11-1999

1
1
1
1

1
1
1